

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-013021

(43)Date of publication of application : 22.01.1993

(51)Int.Cl.

H01J 29/88

G02B 1/10

(21)Application number : 03-165345

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 05.07.1991

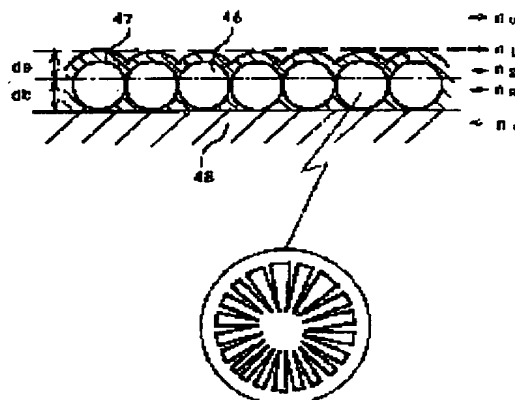
(72)Inventor : ENDO KIJU  
ONO MASAHIKO  
YAMADA TOSHIHIRO  
KAWAMURA TAKAO  
KAWAMURA HIROMITSU  
OBARA KATSUMI

## (54) ANTIREFLECTION BODY AND ITS APPLICATION DEVICE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To easily provide both of an ultra-fine grain film applicable particularly to a large-area display and effective for anti-electrification and antireflection, an applied device thereof, such as a cathode-ray tube.

CONSTITUTION: An ultra-fine grain film is formed on a basic body 48. This ultra-fine grain film is formed by condensing ultra-fine grains 46 each having its porous and irregular surface or other ultra-fine grains into fine grains and then arranging the fine grains in one layer, and each of multi-grains is made of silicon dioxide or the like and has its antireflection function.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-13021

(43)公開日 平成5年(1993)1月22日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 J 29/88

G 0 2 B 1/10

識別記号

庁内整理番号

7371-5E

A 7820-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数52(全 27 頁)

(21)出願番号 特願平3-165345

(22)出願日 平成3年(1991)7月5日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 遠藤 喜重

茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研究所内

(72)発明者 小野 雅彦

茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研究所内

(72)発明者 山田 俊宏

茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研究所内

(74)代理人 弁理士 高田 幸彦

最終頁に続く

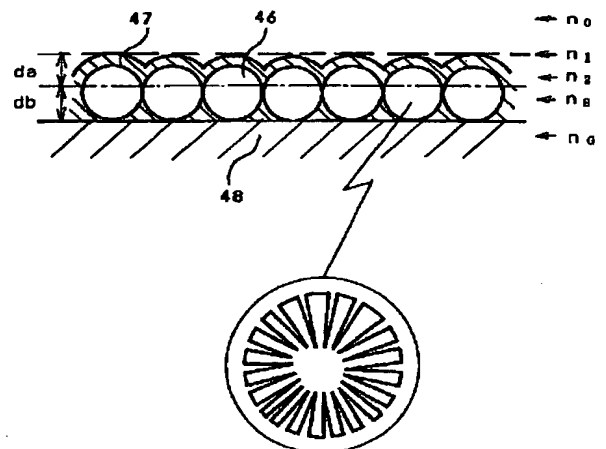
(54)【発明の名称】 反射防止体及びその利用装置

(57)【要約】

【目的】本発明は帯電、反射防止に有効な超微粒子膜に係り、特に大面積に適用できる超微粒子膜とこれを適用した陰極管などの応用装置を簡便に得る。

【構成】基体48上に超微粒子膜を形成する。この超微粒子膜は表面が多孔質、凹凸の超微粒子46或いは超微粒子の凝集して微粒子化したものを一層に並べたものであり、多粒子はSiO<sub>2</sub>等反射防止機能を備えたものである。

本発明の一実施例に係る超微粒子膜の断面模式図(図6)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】反射防止機能を有する超微粒子を分散した皮膜を基体に付与してなる反射防止体において、前記超微粒子は表面が凹凸を呈するものであることを特徴とする反射防止体。

【請求項2】反射防止機能を有する超微粒子を分散した皮膜を基体に付与してなる反射防止体において、前記超微粒子は少なくともその表面が多孔質であることを特徴とする反射防止体。

【請求項3】反射防止機能を有する超微粒子を分散した皮膜を基体に付与してなる反射防止体において、前記超微粒子の集合によって略球状の微粒子を形成し、該超微粒子間隙が該微粒子の表面の凹凸を形成する反射防止体。

【請求項4】反射防止機能を有する超微粒子を分散した皮膜を基体に付与してなる反射防止体において、前記反射防止機能超微粒子と併せて帯電防止機能を有する超微粒子を皮膜中に分散させ、かつ反射防止機能超微粒子は表面が凹凸を呈するものであることを特徴とする反射防止体。

【請求項5】反射防止機能を有する超微粒子を分散した皮膜を基体に付与してなる反射防止体において、前記反射防止機能超微粒子と併せて帯電防止機能を有する超微粒子を皮膜中に分散させ、かつ反射防止機能超微粒子は少なくともその表面が多孔質であることを特徴とする反射防止体。

【請求項6】反射防止機能を有する超微粒子を分散した皮膜を基体に付与してなる反射防止体において、前記反射防止機能超微粒子と併せて帯電防止機能を有する超微粒子を皮膜中に分散させ、かつ反射防止機能超微粒子はその集合によって略球状の微粒子を形成し、該超微粒子間隙が該微粒子の表面の凹凸を形成することを特徴とする反射防止体。

【請求項7】請求項1乃至6のいずれかにおいて、前記基体又は透明板であることを特徴とする反射防止体。

【請求項8】請求項1乃至6のいずれかにおいて、前記反射防止機能超微粒子は $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ の群から選ばれることを特徴とする反射防止体。

【請求項9】請求項4乃至6のいずれかにおいて、前記帯電防止機能超微粒子は $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ の群から選ばれることを特徴とする反射防止体。

【請求項10】超微粒子群と各超微粒子間隙を充填するバインダーとによる超微粒子膜を透明基板上に形成した透明板において、前記基板材に対する官能基を有するカップリング剤を前記超微粒子膜内に混在させ及び／または超微粒子膜と透明基板との界面に存在させ、該超微粒子の少なくとも一部はその表面を凹凸にしたことを特徴とする透明板。

【請求項11】超微粒子群と各超微粒子間隙を充填する

バインダーとによる超微粒子膜を透明基板上に形成した透明板において、前記基板材に対する官能基を有するカップリング剤を前記超微粒子膜内に混在させ及び／または超微粒子膜と透明基板との界面に存在させ、該超微粒子の少なくともその一部はその表面を多孔質としたことを特徴とする透明板。

【請求項12】超微粒子群と各超微粒子間隙を充填するバインダーとによる超微粒子膜を透明基板上に形成した透明板において、前記基板材に対する官能基を有するカップリング剤を前記超微粒子膜内に混在させ及び／または超微粒子膜と透明基板との界面に存在させ、該超微粒子の少なくともその一部が集合によって略球状の微粒子を形成し、該超微粒子間隙が該微粒子の表面の凹凸を形成することを特徴とする透明板。

【請求項13】超微粒子群と各超微粒子間隙を充填するバインダーとによる超微粒子膜を透明基板上に形成した透明板において、前記基板材に対する官能基を有するカップリング剤を前記超微粒子膜内に混在させ及び／又は超微粒子膜と透明基板との界面に存在させ、超微粒子の塗膜の上にケイ酸エチルを主成分とする塗布液を塗布し、該超微粒子の少なくとも一部はその表面を凹凸にしたものであることを特徴とする透明板。

【請求項14】超微粒子群と各超微粒子間隙を充填するバインダーとによる超微粒子膜を透明基板上に形成した透明板において、前記超微粒子の塗膜の上にケイ酸エチルを主成分とする層を形成し、該超微粒子の少なくとも一部はその表面を凹凸にしたものであることを特徴とする透明板。

【請求項15】超微粒子群と各超微粒子間隙を充填するバインダーとによる超微粒子膜を透明基板上に形成した透明板において、前記基板材に対する官能基を有するカップリング剤を前記超微粒子膜内に混在させ及び／または超微粒子膜と透明基板との界面に存在させ、超微粒子の塗膜の上にケイ酸エチルを主成分とする塗布液を塗布し、該超微粒子の少なくとも一部はその表面を多孔質としたことを特徴とする透明板。

【請求項16】超微粒子群と各超微粒子間隙を充填するバインダーとによる超微粒子膜を透明基板上に形成した透明板において、前記超微粒子の塗膜の上にケイ酸エチルを主成分とする層を形成し、該超微粒子の少なくとも一部はその表面を多孔質としたことを特徴とする透明板。

【請求項17】超微粒子群と各超微粒子間隙を充填するバインダーとによる超微粒子膜を透明基板上に形成した透明板において、前記基板材に対する官能基を有するカップリング剤を前記超微粒子膜内に混在させ及び／又は超微粒子膜と透明基板との界面に存在させ、超微粒子の塗布の上にケイ酸エチルを主成分とする塗布液を塗布し、該超微粒子は少なくともその一部が集合によって略球状の微粒子を形成し、該超微粒子間隙が該微粒子の表

面の凹凸を形成することを特徴とする透明板。

【請求項18】超微粒子群と各超微粒子間隙を充填するバインダーとによる超微粒子膜を透明基板上に形成した透明板において、前記超微粒子の塗膜の上にケイ酸エチルを主成分とする層を形成し、該超微粒子は少なくともその一部が集合によって略球状の微粒子を形成し、該超微粒子間隙が該微粒子の表面の凹凸を形成することを特徴とする透明板。

【請求項19】請求項10乃至18のいずれかにおいて、前記超微粒子は反射防止機能を有するものを含むことを特徴とする透明板。

【請求項20】請求項10乃至19のいずれかにおいて、前記超微粒子として反射防止機能を有するものと、帯電防止機能を有するものとを併用することを特徴とする透明板。

【請求項21】請求項20において、前記帯電防止機能超微粒子は、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3+\text{Sb}_2\text{O}_3$ の群から選ばれるものであることを特徴とする透明板。

【請求項22】請求項19乃至21のいずれかにおいて、前記反射防止機能超微粒子は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ の群から選ばれ、その表面が凹凸乃至は多孔質を呈することを特徴とする透明板。

【請求項23】請求項19乃至21のいずれかにおいて、前記反射防止機能超微粒子は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ の群から選ばれ、該超微粒子が集合して微粒子化し、その微粒子表面に超微粒子間隙の凹部が形成されていることを特徴とする透明板。

【請求項24】請求項1乃至9のいずれかにおいて、前記基体がガラスのとき、バインダーとして $\text{Si}(\text{OR})_4$ を使用することを特徴とする反射防止体。

【請求項25】請求項1乃至9のいずれかにおいて、前記基体がプラスチックのとき、バインダーとして $\text{Si}(\text{OR})_4$ を使用し、前記プラスチック材に対する官能基を有するカップリング剤を併用することを特徴とする反射防止体。

【請求項26】前記プラスチック材がアクリル樹脂のとき、前記カップリング剤は $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランとしたことを特徴とする請求項25記載の反射防止体。

【請求項27】前記プラスチック材がエポキシ樹脂のとき、前記カップリング剤は $\gamma$ -グリシドオキシプロピルトリメトキシシランとしたことを特徴とする請求項25記載の反射防止体。

【請求項28】前記基体の両面に前記超微粒子膜を形成することを特徴とする請求項1乃至9または24乃至27のいずれかに記載の反射防止体。

【請求項29】前記基体の片面のみに前記超微粒子膜を形成することを特徴とする請求項1乃至9または24乃至27のいずれかに記載の反射防止体。

【請求項30】前記帯電防止用超微粒子の粒径 $D_1$ と該反射防止用超微粒子の粒径 $D_2$ との比 $D_1/D_2$ が少なくとも $1/10$ 以下であることを特徴とする請求項4、5または6記載の反射防止体。

【請求項31】前記反射防止用超微粒子が粒径 $100 \sim 150 \text{ nm}$ の $\text{SiO}_2$ 超微粒子であることを特徴とする請求項1乃至9または24乃至27に記載の反射防止体。

【請求項32】前記帯電防止用超微粒子が $10 \text{ nm}$ 以下の酸化スズ化合物であることを特徴とする請求項4乃至6のいずれかまたは30に記載の反射防止体。

【請求項33】前記反射防止用超微粒子の粒径( $D_2$ )に対して2~3倍の粒径を持つ超微粒子を少なくとも全超微粒子量の $20 \text{ wt} \%$ 以下混合させたことを特徴とする請求項4、5、6、30または31に記載の反射防止体。

【請求項34】前記基体の超微粒子膜形成面が曲率を有することを特徴とする請求項1乃至9または24乃至33いずれかに記載の反射防止体。

【請求項35】前記基体が、ガラス、金属、プラスチック、セラミクスから選ばれる板状物若しくはフィルム状物であることを特徴とする請求項1乃至9または24乃至34いずれかに記載の反射防止体。

【請求項36】請求項10乃至23のいずれかにおいて、前記基板がガラスのとき、バインダーとして $\text{Si}(\text{OR})_4$ を使用することを特徴とする透明板。

【請求項37】請求項10乃至23のいずれかにおいて、前記基板がプラスチックのとき、バインダーとして $\text{Si}(\text{OR})_4$ を使用し、前記プラスチック材に対する官能基を有するカップリング剤を併用することを特徴とする透明板。

【請求項38】前記プラスチック材がアクリル樹脂のとき、前記カップリング剤は $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランとしたことを特徴とする請求項37記載の透明板。

【請求項39】前記プラスチック材がエポキシ樹脂のとき、前記カップリング剤は $\gamma$ -グリシドオキシプロピルトリメトキシシランとしたことを特徴とする請求項37記載の透明板。

【請求項40】前記基板の両面に前記超微粒子膜を形成することを特徴とする請求項10乃至23のいずれかに記載の透明板。

【請求項41】前記基板の片面のみに前記超微粒子膜を形成することを特徴とする請求項10乃至23のいずれかに記載の反射防止体。

【請求項42】前記帯電防止用超微粒子の粒径 $D_1$ と該反射防止用超微粒子の粒径 $D_2$ との比 $D_1/D_2$ が少なくとも $1/10$ 以下であることを特徴とする請求項20または21記載の透明板。

【請求項43】前記反射防止用超微粒子が粒径 $100 \sim$

150nmのSiO<sub>2</sub>超微粒子であることを特徴とする請求項20または21に記載の透明板。

【請求項44】前記帯電防止用超微粒子が10nm以下の酸化スズ化合物であることを特徴とする請求項20、21または42に記載の透明板。

【請求項45】前記反射防止用超微粒子が粒径(D<sub>2</sub>)に対して2〜3倍の粒径を持つ超微粒子を少なくとも全超微粒子量の20wt%以下混合させたことを特徴とする請求項20、21、42乃至44のいずれかに記載の透明板。

【請求項46】前記基板の超微粒子膜形成面が曲率を有することを特徴とする請求項10乃至23または36乃至45のいずれかに記載の透明板。

【請求項47】前記基板が、ガラス、金属、プラスチック、セラミクスから選ばれる板状物若しくはフィルム状物であることを特徴とする請求項10乃至23または36乃至46のいずれかに記載の透明板。

【請求項48】請求項10乃至23または36乃至47のいずれかに記載の方法によりその透明基板の表面に超微粒子膜を形成したことを特徴とする画像表示板。

【請求項49】請求項10乃至23または36乃至47のいずれかに記載の透明板をその透明基板の表面に適用したことを特徴とする画像表示板。

【請求項50】請求項10乃至23または36乃至47のいずれかに記載の方法によりその透明基板の表面に超微粒子膜を形成したことを特徴とする画像表示板保護板。

【請求項51】請求項10乃至23または36乃至47のいずれかに記載の透明板をその透明基板の表面に適用したことを特徴とする画像表示板保護板。

【請求項52】請求項48若しくは49記載の画像表示板又は請求項50若しくは51記載の保護板を備えてなることを特徴とするブラウン管。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は透明板とその製造方法、並びにこれに応用した画面表示面板及びブラウン管（陰極管）等とこれらの製造方法に係り、特に画像表示板の帯電、反射防止膜として有効に機能し得る超微粒子を利用した透明板とその製造方法、並びにこれに応用した画面表示面板及びブラウン管（陰極管）等とこれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】透明性板表面の反射率を低減する膜（反射防止膜）は古くから研究されておりカメラ、メガネなどのレンズに利用されてきた。現在は、VDT（ビジュアル・ディスプレイ・ターミナル）の反射光を低減するための反射防止フィルタなどに用いられている。反射防止膜には様々なものが考えられているが、現在利用されているものは主に多層膜と不均一膜である。

【0003】多層膜は透明性板表面に低屈折率物質と高

屈折率物質とを交互に少なくとも三層積層した構造であり、その反射防止効果は各層感での光学的干渉作用の総合効果である。多層膜に関してはフィジックス・オブ・シン・フィルムズの2号（1964年）243頁〜284頁（Physics of Thin Films 2, (1964) p. 243〜284）に論じられている。

【0004】また、膜厚方向に屈折率分布を持つ不均質膜は、膜の平均屈折率が基板ガラスよりも低い場合に反射防止膜となる。不均質膜は透明性板表面を多孔質化したものが一般的である。

【0005】ガラス表面に島上の金属蒸着膜を形成後、スパッタエッチングにより微細な凹凸を形成して不均質膜を作り、反射率を低減する方法がアブライド・フィジックス・レター36号（1980）の727頁から730頁（Appl. Phys. Lett., 36 (1980) p. 727〜p. 730）において論じられている。

【0006】またソーダガラスをSiO<sub>2</sub>過飽和のH<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>溶液に浸漬し、表面を多孔質化して反射率を低減する方法がソーラ・エネルギー、6号（1980年）の28頁から34頁（Solar Energy 6 (1980) p. 28〜p. 34）において論じられている。

【0007】一方、陰極管においてはガラス面の帯電防止のために導電性膜を形成するとともに反射防止の工夫も要求されている。

【0008】ところで、ブラウン管などの陰極管の全面パネル表面（画像表示版）が帯電することが知られているが、その理由は図4に示すごとく、通常ブラウン管41の内面42の塗布されている蛍光体43の上に薄く均一なアルミニウムを蒸着しているがそのアルミニウム膜44に高電圧が印加されると、その印加時及び遮断時にブラウン管前面パネル45に静電誘導により帯電現象を起こすことによる。

【0009】このような表示管表面での帯電防止にさらに反射防止をかねて帯電、反射防止膜を形成させる方法が特開昭61-51101号公報に開示されている。この場合にはまずガラス基板に真空蒸着法、スパッタリング法などの物理的气相法あるいは化学的气相法などにより、導電性膜を形成し、その上に反射防止膜を形成するようになっていた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上記従来技術は形成方法がスパッタリング、真空蒸着法に限られ、かつ膜厚の高精度制御が必要であるため、コストが高く大面積の基板への適用が困難であるという問題があった。

【0011】特に従来技術は、導電性膜と反射防止膜をそれぞれ形成する2層構造であり、生産性、価格の点で問題があった。また膜焼成温度が低温に限定されるブラウン管などの表示管表面に膜形成する場合には膜強度、反射特性に問題があった。

【0012】また超微粒子を利用した反射膜の場合は、

7

超微粒子が高密度に規則正しく基板上に配列されたときに最も小さな反射率が得られる。

【0013】図5は超微粒子が整然と規則正しく透明性板基板上に塗布された場合の断面模式図を示す。46は超微粒子、47は樹脂層、48は基板である。この場合、 $n_0$ は空気の屈折率、 $n_1$ は空気側の超微粒子d a層の屈折率、 $n_2$ はd a層の超微粒子側の屈折率、 $n_s$  \*

8

\*は超微粒子とバインダーとで形成される層の屈折率、 $n_c$ は透明性板の屈折率とするとd a層の反射率R aは式(数1)で、d b層の屈折率R bは式(数2)でそれぞれ示すことができる。

【0014】

【数1】

$$R a = 1 - \frac{4 n_0 n_1 n_2 n_s}{(n_1 n_s + n_0 n_2)^2 - (n_1^2 - n_0^2)(n_s^2 - n_2^2) \sin^2 \delta a / 2}$$

$$\text{但し、} \delta a = 2 \pi / \lambda (n_1 + n_2) \cdot d a \quad \dots(\text{数1})$$

【0015】

【数2】

$$R b = 1 - \frac{4 n_2 n_s^2 n_G}{n_s^2 (n_2 + n_G)^2 - (n_G^2 - n_s^2)(n_s^2 - n_2^2) \sin^2 \delta b / 2}$$

$$\text{但し、} \delta b = 2 \pi / \lambda (2 n_s) \cdot d b \quad \dots(\text{数2})$$

【0016】また超微粒子の存在しない部分の反射率をR cとしたとき、合計の反射率Rは超微粒子の存在しない部分の面積比を $\alpha$ として式(数3)で示すことができる。

$$R = (1 - \alpha)(R a + R b) + \alpha R c$$

…(数3) 通常、ガラス体と同様のバインダーを用いた場合にはR cは4.2%である。

【0018】R aは $n_0=1.0$ 、 $n_1=1.10$ 、 $n_2=1.38$ 、 $n_s=1.47$ と仮定すると、 $\lambda=550\text{nm}$ で約0.19%となる。またR bは透明性板をガラスとすると、 $n_c=1.53$ 、他の屈折率はR aの場合と同一と仮定すると、 $\lambda=550\text{nm}$ で約0.04%となる。

【0019】従って(R a + R b) < R cであり、 $\alpha$ が小さいほど反射率は小さくなることがわかる。言い替えると超微粒子を規則正しく緻密に塗布した場合に最も反射率が小さくなることになる。

【0020】本発明者等は、先に超微粒子を反射防止膜に適用することを提案したが、更に鋭意検討した結果、塗布液を基板表面上を一定速度で上昇あるいは下降することにより塗布液に混合されている超微粒子が基板上に規則正しく配列、塗布され、理論値に近い低反射率が得られることを見出した。

【0021】この場合、表面に凹凸を有する超微粒子を用いることにより、超微粒子表面層での拡散反射が減少し、白濁のない膜が得られることを見出した。またこの場合、反射防止用超微粒子の粒径に対して1/10以下の粒径を持つ帯電防止用超微粒子を塗布溶液に同時に混合することにより、反射防止用超微粒子間の間隙に帯電防止用超微粒子が網目状に配列されて導電性膜になるこ

とを見出した。

【0022】本発明の目的は低コストでかつ大面積に適用できる帯電、反射防止膜とこれを適用した画像表示板を提供することにある。

【0023】

【課題を解決するための手段】上記目的は、反射防止機能超微粒子の表面を凹凸にし、或いは少なくとも表面を多孔質化することにより達成される。或いは超微粒子を集積して微粒子化し、この微粒子表面に形成される超微粒子間隙によって凹部を形成してもよい。

【0024】本発明の反射防止体には少なくとも次の態様がある。

【0025】(1) 反射防止機能を有する超微粒子を分散した皮膜を基体に付与し、かつこの超微粒子表面が凹凸を呈するか、少なくとも表面部分が多孔質であり、或いは超微粒子の集合によって略球状の微粒子を形成しこの超微粒子間隙が微粒子の表面の凹凸を形成する。

【0026】(2) 上記(1)において反射防止機能超微粒子と併せて帯電防止機能を有する超微粒子を皮膜中に分散させる。

【0027】(3) 上記(1)や(2)の基体が透明板である。

【0028】(4) 上記反射機能超微粒子は $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ の群から選ばれる。

【0029】(5) 上記(2)のように帯電防止機能超微粒子を用いるときは、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ の群から選ぶ。

【0030】(6) 上記(1)～(5)において、基体がガラスならバインダーとして $\text{Si}(\text{OR})_4$ を用いる。

【0031】(7) 上記(1)～(5)において、基体がプラ

30

40

50

スティックならバインダーとしてSi(OR)<sub>4</sub>を使用し、このプラスチック材に対する官能基を有するカップリング剤を併用する。このプラスチック材がアクリル樹脂なら、カップリング剤としてγ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランとし、エポキシ樹脂なら、γ-グリシドオキシプロピルトリメトキシシランとする。

【0032】(8) 上記(1)~(7)において、基体の両面に超微粒子膜を形成し、或いは片面のみに超微粒子膜を形成する。

【0033】(9) 超微粒子の粒径については、帯電防止用超微粒子の粒径D<sub>1</sub>に反射防止用超微粒子の粒径D<sub>2</sub>との比D<sub>1</sub>/D<sub>2</sub>が少なくとも1/10以下であり、或いは反射防止用超微粒子の粒径が100~150μmのSiO<sub>2</sub>超微粒子であり、或いは帯電防止用超微粒子が10nm以下の酸化スズ化合物であり、或いは反射防止用超微粒子の粒径(D<sub>2</sub>)に対して2~3倍の粒径を持つ超微粒子を少なくとも全超微粒子量の20wt%以下混合させる。

【0034】(10) 凹凸形成手法として、超微粒子の凹部は一つ当たり0.05μm以下の平均径が好ましく、凹凸は超微粒子表面にまんべんなくあることが好ましく、開孔率としては50%程度が望ましい。この場合超微粒子径はいわゆるサブミクロン以下(特に0.1μm以下)が望ましい。これらの条件に多孔質形成についても同様である。但し、いくつかの超微粒子を集合させて微粒子化する場合には、2通りの微粒子形成手法があり、いずれにしても微粒子全体としては0.2μm以下の平均径となることが好ましい。一つの手法は比較的大きな超微粒子(例えば平均径0.15μm以下)の周囲にそれより小さな超微粒子を付与するものであり、他の手法は

【0035】(11) 上記(1)~(10)において、基体の超微粒子膜形成面が曲率を有する。或いはガラス、セラミクス、金属、プラスチックから選ばれ、板状或いはフィルム状である。

【0036】本発明の透明板には少なくとも次の態様がある。

【0037】(12) 超微粒子群と各超微粒子間隙を充填するバインダーとによる超微粒子膜を透明基板上に形成し、基板材に対する官能基を有するカップリング剤を超微粒子間に混在させ及び/または超微粒子膜と透明基板との界面に存在させるものである。そしてこの超微粒子の内反射防止機能を有するものにつき前記(1)の工夫をなす。

【0038】(13) 上記(12)に加え、更に超微粒子塗膜上にケイ酸工程を主成分とする塗布液を塗布する。

【0039】(14) 超微粒子群と各超微粒子間隙を充填するバインダーとによる超微粒子膜を透明基板上に形成し、この超微粒子の塗膜の上にケイ酸エチルを主成分とする層を形成し、この超微粒子の内反射防止機能を有す

るものについて前記(1)の工夫をなす。

【0040】(15) 上記(12)~(14)において、帯電防止機能超微粒子を併用する。この場合、超微粒子としてはSnO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の群から選ばれるものを用いることが望ましい。

【0041】(16) 上記(12)~(15)において、反射防止機能超微粒子は、SiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>の群から選ばれ、その表面が凹凸乃至多孔質を呈し、或いは超微粒子を集合させて微粒子化し微粒子表面に超微粒子間隙の凹部を形成する。

【0042】(17) 上記(12)~(16)において、基板がガラスのとき、バインダーとしてSi(OR)<sub>4</sub>を使用する。或いは基板がプラスチックのとき、バインダーとしてSi(OR)<sub>4</sub>を使用し、プラスチック材に対する官能基を有するカップリング剤を併用する。プラスチック材がアクリル樹脂からカップリング剤としてγ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランを、エポキシ樹脂ならγ-グリシドオキシプロピルトリメトキシシランを適用する。

【0043】(18) 上記(12)~(17)において、基板の両面或いは片面のみに超微粒子膜を形成する。

【0044】(19) 上記(12)~(17)において、粒径については上記(9)、(10)の工夫をする。

【0045】(20) 上記(12)~(19)において、基板につき上記(11)の基体の工夫を施す。

【0046】本発明の応用に係る利用装置は、①基体特に透明基板の表面に上記各超微粒子膜を形成し、或いは上記各透明板、反射防止体を基体例えば透明基板の表面に適用したものによる画像表示板、②①と同様の構成による画像表示板保護板、③①や②の板状体を備えてなるブラウン管、他の陰極線管や液晶表示装置、窓ガラス、各種パネル等保護体、レンズ類等である。

【0047】本発明の反射防止体、透明板の製造方法は、例えば超微粒子群と、各超微粒子間隙を充填するバインダーとによる超微粒子膜を透明基板上に形成するに際して、超微粒子膜を形成すべき基板を容器に立てかけ、超微粒子とバインダーとを含む混合塗布溶液をこの容器内に導入し一定速度で基板表面上に上昇あるいは下降させて基板表面に超微粒子膜を形成することが好ましい。

【0048】ブラウン管の製造方法は、例えば容器側面の開口部から該容器内にブラウン管の透明基板面を露出させ、超微粒子とバインダーとを含む混合塗布溶液を前記容器内に導入し一定速度で該基板表面上に上昇あるいは下降させて該基板表面に超微粒子膜を形成することによる。

【0049】

【作用】上記(1)の如く、凹凸、多孔質化、超微粒子集合の各工夫にて、拡散反射を少なくすることが可能である。拡散反射とは反射の中であらゆる方向に拡散する反射をいう。本発明によれば光路先端が超微粒子の凹部に

至るとその光の進行がその凹部内にとどまる。拡散反射は見た目に塗布した膜が白濁し、同時に透過率も悪くなり、しかも解像度も低下する。

【0050】解像度を向上させつつ拡散反射率は極力0にしたいが実際には難しい。超微粒子を極超微粒子(平均粒径 $0.01\mu\text{m}$ 以下)にすると、拡散反射率は0になるが、一方で正反射率が無処理に近づいてしまう。従って超微粒子としての大きさを保持しつつ、かつ\*

$$t = K(\eta v / p g)^{0.5}$$

ここに $\eta$ は溶液の粘度、 $p$ は溶液の密度、 $g$ は重力加速度、 $K$ は定数である。

【0053】一方、本発明者等は、超微粒子混合塗布液を一定速度で基板表面上を上昇あるいは下降させた場合、図6に示すようにある引上げ速度までは超微粒子が一層配列された膜となり、それ以上では二層乃至三層構造の膜となることを見出した。

【0054】したがって反射防止機能用超微粒子として粒径 $D_2$ の超微粒子を混合した場合一層配列の速度範囲内では見かけの膜厚は $D_2$ となる。この時の臨界速度は $10\text{mm/s}$ 程度である。

【0055】またブラウン管の様に複雑な形状をした基板表面に通常のディッピング法により膜を塗布することは非常に困難であるが、本発明法ではブラウン管表面に塗布液が入る浴槽を設け、この浴槽内で塗布液を一定速度で上昇あるいは下降させることにより塗膜を簡便に形成することができる。

【0056】混合超微粒子により膜を形成すると、それぞれの超微粒子はそれぞれの機能を発揮する。例えば多量成分の超微粒子を反射防止機能成分とすれば主に表面の粗さが功を奏して低反射機能を発揮する。またもう一方の少量超微粒子が、反射防止機能超微粒子の粒径に対して $1/10$ 以下の粒径を持つ導電性機能成分とすれば網目状に凝集する効果により導電性を発揮する。このようにして本発明の方法によって反射と帯電とを防止する二つの特性を有する膜が一回の塗布により得られる。

【0057】さらにこの混合塗布液に多量成分超微粒子の粒径に対して $2\sim 3$ 倍の粒径を持つ超微粒子を加えると、この超微粒子が島状に配列される。この状態はこの比較的大きな超微粒子があたかも反射防止機能超微粒子の海の中に転々と存在する如くである。

【0058】この間隔は約 $1\sim 2\mu\text{m}$ 程度であるので、この膜が機械的な摩擦力を受けた時にはこの大きな超微粒子に点接触し、反射防止機能超微粒子には接触しないため光学的特性は全く変化しない。換言すれば摩擦力に対する膜の光学的強度が著しく向上する。また同様の理由により、油等の汚れに対する落ち易さも向上する。

【0059】通常、サブミクロンオーダーの凹凸表面に人間が手で触れた場合、指紋が膜に転写され、アルコールなどで洗浄してもなかなか落ちないが、この比較的大

\* 拡散反射率を0に近づける工夫として、凹凸形成(含、多孔質、超微粒子集合)を提案した。

【0051】一般に超微粒子を混合していない塗布溶液を用いて、ディッピング法により膜形成を行った場合、膜厚 $t$ と引上げ速度 $v$ との間には次の式(数4)が成り立つことが知られている。

【0052】

$$\dots(\text{数}4)$$

きな超微粒子を混合して島状に配列することにより、指紋が膜に転写されにくくなると同時に、仮に転写された場合でも簡単に拭い去ることができる。

【0060】本発明の反射防止膜形成技術は、透明板、画像表示板、ブラウン管などに限定されることなく、本発明の主旨を逸脱しない範囲で、不透明体、金属体、光吸収体などにも適用できるものであることは言うまでもない。

【0061】

20 【実施例】以下、本発明の実施例につき図面に従って説明する。先ず本発明の構成要件につき分説する。

【0062】(超微粒子)超微粒子の機能は透明性、透光性に支障のない限り特に限定はされないが、平均粒径としては $0.1\mu\text{m}$ 以下のものをいう。代表的な機能は帯電防止、反射防止及び/又は赤外線反射である。

【0063】帯電防止超微粒子は $\text{SnO}_2$ (酸化スズ)、 $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ (酸化アンチモン)、 $\text{In}_2\text{O}_3$ (酸化インジウム)、 $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ の群から選ばれることが望ましい。反射防止超微粒子は $\text{SiO}_2$ (二酸化ケイ素)、 $\text{MgF}_2$ (フッ化マグネシウム)の群から選ばれることが望ましい。また赤外線反射超微粒子は $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ (酸化チタン)、 $\text{ZrO}_2$ (酸化ジルコニウム)の群から選ばれることが好ましい。

【0064】上記反射防止用超微粒子の平均粒径は $100\sim 150\text{nm}$ が望ましい。 $\text{SiO}_2$ 等は $100\text{nm}$ より小さな粒径では形成された膜の最外表面が平坦になりすぎて十分な反射防止効果が得られない恐れがあり、一方 $150\text{nm}$ より大きな粒径では反射防止効果は充分得られるが、拡散反射が大きくなり、その結果白濁すると同時に解像度が低下する恐れがあるからである。従って反射防止用超微粒子の粒径は $100\sim 150\text{nm}$ が好ましい。この場合、表面に凹凸を有する超微粒子を用いると、超微粒子表面での散乱光が減少し、その結果膜全体の拡散反射も非常に少なくなって白濁を解消することができる。超微粒子表面に凹凸を設ける方法には、図8(a)に示すように超微粒子の表面を多孔質にする方法、あるいは比較的大きな超微粒子の周りに小さな超微粒子を設ける方法(図8(b))または比較的小きな超微粒子が少なくとも3個以上集まった集合体にする方法



など、いずれの方法でも良い。尚、 $\text{SiO}_2$  や  $\text{MgF}_2$  等の反射防止用超微粒子材料はいずれもその屈折率が1.50以下である。

【0065】帯電防止用超微粒子の平均粒径は10nm以下が望ましい。また、帯電防止用超微粒子は2種以上併用してもよい。反射防止用超微粒子と併用する場合の帯電防止用超微粒子の粒径は、反射防止用超微粒子の粒径に対して1/10以下が望ましい。すなわち粒径の異なる2種類の微粒子を混合した溶液を塗布した場合、粒径比が1/10以内では比較的良く分散されるが、1/10以上では分散されずに粒径の小さな微粒子は網目状に凝集するからである。

【0066】このことから帯電防止用超微粒子の粒径が反射防止用超微粒子粒径の1/10以内では、導電性がなくなる程度まで良く分散されてしまい、その結果帯電防止機能を発揮しない。一方、その粒径比が1/10以上では網目状に凝集するので導電性膜となり、帯電防止機能を良く発揮する。本発明の場合、反射防止用超微粒子の適正粒径は100~150nmであるので、このことから帯電防止用超微粒子の適正粒径は10nm以下が望ましい。

【0067】また反射防止用超微粒子と帯電防止用超微粒子との構成割合は、帯電防止用超微粒子が全超微粒子量の10%以上であることが好ましい。尚、この量が50%以上になると反射防止機能の低下をきたす恐れがあり、50%以下に調整する必要がある。

【0068】また同様の理由により、反射防止用超微粒子の粒径に対して2~3倍の粒径を持つ超微粒子を少なくとも全超微粒子量の20重量%以下混合させることが望ましい。

【0069】赤外線反射機能或いは電磁遮断機能或いは透明導電性機能を有する超微粒子としては、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ などの金属酸化物或いはこれらの混合物などが挙げられる。この中で $\text{SnO}_2$ +10重量% $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、或いは $\text{In}_2\text{O}_3$ +5重量% $\text{SnO}_2$ は導電特性と赤外線反射特性が優れているので好ましい。膜厚は0.2~0.5 $\mu\text{m}$ 、粒径は0.01~0.05 $\mu\text{m}$ が望ましい。

【0070】尚、本発明の超微粒子は、2種以上の無機酸化物より構成されるコンポジットな粒状物であって、2種以上の無機酸化物が相互に入り混りあっているか、又は一方の無機酸化物が他方の無機酸化物に包含されて粒状構造を形成していて、かつその平均粒径が0.1 $\mu\text{m}$ 以下のものでもよい。好ましくはその粒度分布が平均粒径付近の粒径を有する粒子のところに最大ピークを示し、かつその粒径を有する粒子が全粒子のほぼ50%以上を占め、かつ最大粒子径が平均粒径のほぼ2倍、最小粒子径がその約1/2倍のものが挙げられる。各超微粒子(溶媒相当)に混入している微少成分(溶質相当)の平均粒径は0.01~0.05 $\mu\text{m}$ が好ましい。

【0071】上記超微粒子は、球状に限らず、不良全球体であってもよい。但し超微粒子の粒径が小さすぎると、形成される膜の最外表面が平滑になりすぎて十分な反射防止効果が得られないおそれがあるので平均粒径は0.05 $\mu\text{m}$ 以上が好ましい。逆に大きすぎても拡散効果が大きすぎてしまい解像度が低下すると共に膜強度も低下するので、その平均粒子が0.1 $\mu\text{m}$ 以下であることが望まれる。上記の2種以上の無機酸化物の代表的な組合せ例は、導電性成分と反射防止機能成分とから成る。導電性成分と反射防止機能成分との構成割合は製造条件により多少変動するが導電性成分が超微粒子の全重量の10%以上(体積比0.1以上)であることが好ましい。尚、この量が50%以上を超えると反射防止機能の低下をきたす恐れがあり、50%以下に調整する必要がある。尚、便宜的に導電性成分を少量成分、反射防止機能成分を多量成分と称する場合もある。

【0072】本発明に係る超微粒子の構成する各成分がいかなる形で粒状体を形成するかは各成分の種類、性能等により必ずしも一定の形態を取るか否かは判然としていないが、少量成分が多量成分中に粒状物の形態で包含されている場合もあり、その場合、少量成分により形成される粒状体の平均粒径は0.01~0.05 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0073】各成分の組合せは上記成分間の組合せに限定されるものではなく、要は2種機能を各超微粒子が充足できればよい。上記の如く多量成分に少量成分が混入している場合は多量成分で構成される超微粒子を海に例えれば混入している少量成分の微小粒子はあたかも島の如く存在することになる。また本発明の超微粒子に平均粒径が0.01~0.05 $\mu\text{m}$ の導電性成分又は導電性成分と反射防止機能成分よりなる微粒子を重量比で10%以下添加しても本発明の超微粒子のみを用いた場合と同様の効果が得られる。

【0074】望ましい粒度分布は、最大ピークが平均粒径付近にあり、かつその粒径のものが全粒子の約50%以上を占め、最大粒子径が平均粒径の約2倍、最小粒子径が平均粒径の約1/2である。

【0075】上記超微粒子(特に $\text{SiO}_2$ 超微粒子)の粒径(平均粒径)は画像の解像度と外光の反射防止効果との関係から制約されるものであり、下限値は反射防止効果から定めたもので、100Åより小さなものになると目的とする反射防止効果が得られ難く、一方、上限値は解像度の点から定めたもので、10,000Åより大きくなると解像度が著しく低下する。したがって実用的な範囲として上記の範囲を定めたものであるが、好ましくは500~1,200Å、より好ましくは500~600Å、更に好ましくは約550Åである。

【0076】また、 $\text{SiO}_2$ 超微粒子を用いるとき、その固定量は少量でもそれなりの効果は認められるが実用的には基板の単位面積当り0.01~1mg/cm<sup>2</sup>であ

り、好ましくは $0.1 \sim 0.3 \text{ mg/cm}^2$ である。そしてこの上限、下限の理由は上記粒径の場合と同様に下限は反射防止効果の点から、上限は解像度の点から定められるものである。

【0077】超微粒子として導電性成分（少量成分）と反射防止機能成分（多量成分）とを併用する場合の構成割合は製造条件により多少変動するが導電性成分が超微粒子の全重量の10%以上（体積比0.1以上）であることが好ましい。尚、この量が50%以上を超えると反射防止機能の低下をきたす恐れがあり、50%以下に調整する必要がある。この超微粒子からなる反射防止膜を画像表示面板に用いる場合には、導電成分は透明であることが望ましい。光路の邪魔にならないからである。

【0078】本発明に係る超微粒子の構成する各成分がいかなる形で粒状体を形成するかは各成分の種類、性能等により必ずしも一定の形態を取るか否かは判然としていないが、少量成分が多量成分中に粒状物の形態で包含されている場合もあり、その場合少量成分により形成される粒状体の平均粒径は $0.01 \sim 0.05 \mu\text{m}$ であることが望ましい。

【0079】反射防止機能成分の代表例は $\text{SiO}_2$ （二酸化ケイ素）、 $\text{MgO}$ （酸化マグネシウム）である。一方導電性成分の代表例は $\text{SnO}_2$ （酸化スズ）、 $\text{In}_2\text{O}_3$ （酸化インジウム）、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ （酸化アンチモン）などが挙げられる。尚、導電性成分は2種以上併用してもよい。両成分の組合せは上記成分間の組合せに限定されるものではなく、要は2種機能は各超微粒子が充足できればよい。上記の如く多量成分に少量成分が混入している場合は多量成分で構成される超微粒子を海に例えれば混入している少量成分の微小粒子はあたかも島の如く存在することになる。また本発明の超微粒子に平均粒径が $0.01 \sim 0.05 \mu\text{m}$ の導電性成分又は導電性成分と反射防止機能成分よりなる微粒子を重量比で10%以下添加しても本発明の超微粒子のみを用いた場合と同様の効果が得られる。

【0080】本発明に用いる超微粒子は通常金属成分を用いて製造することができる。係る製造装置としてはアーク、プラズマ（誘導プラズマ、アークプラズマ）、レーザー、電子ビーム、ガスなどを熱源として用いて反射防止機能成分と導電性成分とを共に蒸発させ、ついで急冷してこれら原料成分が相互に混じり合った形で超微粒子として産出させる装置が挙げられる。

【0081】本発明に用いる超微粒子のアークによる製造方法は系内ガス雰囲気酸素ガスもしくは酸素ガスと不活性ガス（ヘリウムガス、アルゴンガス等）との混合ガス雰囲気として、超微粒子原材料と、この原材料に斜向又は直行させた放電用電極との間にアークを発生させて原材料の酸化物混合超微粒子を生成するようにしたものである。

【0082】より具体的には米国特許第4,619,691号記

載のレーザを用いた超微粒子製造装置や米国特許第4,610,718号及び同第4,732,369号記載のアークを利用した超微粒子発生装置である。

【0083】この他化学的手法で製造することも当然可能である。

【0084】これらの装置は常法に操作すればよく、本発明に係る超微粒子はこれらの装置を利用することによりなら困難を伴うことなく、製造することができる。

【0085】少なくとも2種以上の材料を混合した超微粒子原材料を用いれば原材料の酸化物混合超微粒子を生成することができるが、この場合、蒸発速度のほぼ等しい材料を混合することにより、混合原材料の組成比に近い酸化物濃度超微粒子を生成することができる。

【0086】また原材料は金属でも金属酸化物でも同様の酸化物超微粒子が生成される。この時、混合した金属材料同士が化合しやすい場合には化合物超微粒子が、化合しにくい場合にはそれぞれの酸化物超微粒子が生成される傾向にある。導電性を有する酸化物と反射防止機能を有する酸化物は通常は化合しないのでそれぞれの酸化物が混在した超微粒子が生成される。

【0087】（基板、基板）基板、基体の材質はガラス、プラスチック、金属、セラミクスを問わず、板状、フィルム状或いはその他の立体でもよく、施工箇所は平面、曲面を問わない。

【0088】透光性基板としてはガラス板でもプラスチック板でも差し支えない。プラスチック板としては主成分が例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ウレタン、アクリル、フェノール、エポキシ、メラミン、ナイロン、ポリイミド、ポリカーボネート、ブチル、エポキシフェノール、塩化ビニル、ポリエステル等のものが挙げられる。尚、基板の超微粒子形成面は平板状はもちろんのこと、ブラウン管のように曲率を有していてもよい。また超微粒子形成面は片面でも両面でも差し支えない。

【0089】（超微粒子膜）本発明による膜は上記超微粒子を主体とするものである。尚、上記超微粒子の原料成分を極少超微粒子（平均粒径 $0.01 \sim 0.05 \mu\text{m}$ ）とすれば上記本発明超微粒子と該極少超微粒子との混合物も本発明の範囲である。

【0090】層数は一層で十分であるが、所望により二層としても差し支えない。この薄膜の厚さとしては $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ が好ましい。一層、二層以上いずれにせよ総合の膜厚は平均 $0.3 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0091】薄膜中での導電性成分と反射防止機能成分との最適比率は上記超微粒子の項で述べた最適比率と同じである。導電性成分と反射防止機能成分との混合超微粒子の薄膜化は、適当量の超微粒子を基板上にコートすることにより行えばよく、作業性、経済性などから一層コートが理想的である。超微粒子間に形成される谷の深さは $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また接

する超微粒子同士の導電性成分間の距界は $0.05\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0092】薄膜形成方法は、 $\text{Si}(\text{OR})_n$ （ただし、 $\text{R}$ はアルキル基）を溶解したアルコール溶液に、本発明超微粒子、あるいは更に原料超微粒子を分散し、この溶液を透光性画像表示面板上に塗布した後、この塗布面を加熱（焼成）して前記 $\text{Si}(\text{OR})_n$ を加水分解した超微粒子薄膜を $\text{SiO}_2$ で覆った膜を形成することになる。 $\text{Si}(\text{OR})_n$ の分解物たる $\text{SiO}_2$ は超微粒子と基板との間隙にも入り込むから接着剤の役目もある。

【0093】上記 $\text{Si}(\text{OR})_n$ の $\text{R}$ としては、一般に炭素数1～8特に5のアルキル基が好ましい。また $\text{Si}(\text{OR})_n$ を溶解させるためのアルコールは、上記 $\text{R}$ の炭素数を増加と共に $\text{Si}(\text{OR})_n$ アルコール溶液の粘性が高くなるので、作業性を考慮して粘性が高くなりすぎないように適宜アルコールを選択すればよい。一般に使用可能なアルコールとしては炭素数が1ないし5のアルコールが挙げられる。

【0094】更に上記薄膜には、帯電防止効果を付与するために周期律表第II族、第III族金属の塩を添加して使用してもよい。代表的な例としてはアルミニウムの塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩及びカルボン酸塩が挙げられる。

【0095】更に $\text{Si}(\text{OR})_n$ が加水分解の促進のため水及び解媒として鉱酸、例えば硝酸などを加えて、薄膜コート用溶液を調整してもよい。

【0096】上記アルコール溶液を基板上に塗布する方法として、スピニング法、ディッピング法及びスプレィ法もしくはこれらの組合せからなる塗布方法を用いると共に塗布面の加熱処理を $50\sim 200^\circ\text{C}$ とすることが実用的である。

【0097】反射防止膜は更に透明導電膜を積層することが実用的である。この場合、透明導電膜は、反射防止膜の下地となるものであるがその膜厚は、膜を構成する材料にもよるが実用的には $2,000\text{\AA}$ 以下が好ましく、より好ましくは $50\sim 500\text{\AA}$ である。また、上記透明導電膜の代表的なものとしては、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Sb}_2\text{O}_3$ の少なくとも一種から成る導電性金属酸化物膜で構成されるものであるが、その他、これら透明導電性の金属酸化物及び吸湿性を有する金属塩の少なくとも一種を $\text{SiO}_2$ 薄膜中に含有せしめることにより導電性を付与した薄膜であってもよい。

【0098】上記 $\text{SiO}_2$ 薄膜中に含有する吸湿性を有する金属塩は、塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩のごとき無機酸塩もしくはカラボン酸塩のごとき有機酸塩でもよい。そして、これら金属塩の好ましいものとして、マグネシウムに代表される周期律表第II族の金属元素の塩、アルミニウムに代表される第III族の金属元素の塩などを挙げることができる。これら金属塩類は、大気中の水分を吸収してパネル表面の電気抵抗を低下させるものである。

【0099】一方、導電性金属酸化物の場合は、それ自

体導電性を有しているためパネル表面の電気抵抗を下げるためには金属塩類の場合よりも好ましい。そして、 $\text{SiO}_2$ 薄膜に含有されるこれらの導電性を付与する上記金属酸化物及び金属塩の量は、少量でもそれなりの効果は認められるが $\text{SiO}_2$ 薄膜の単位面積当り $0.01\sim 1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ が好ましく、より好ましくは $0.15\sim 0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ である。すなわち、この数値の下限は、導電性の減少効果から、そして、上限はパネル表面への密着強度から制限するものである。

10 【0100】下地導電性膜は、その上に形成される反射防止膜の性能にほとんど影響を与えない程度の膜厚、特性を保有しているものでなければならず、上記の本発明の膜はこれらの条件を満足するものである。

【0101】そして上記透明導電膜を形成する工程について詳述する。陰極線管のパネル（画像表示面板）上に形成する関係で、パネルを構成するガラス板に歪を与えない温度（約 $500^\circ\text{C}$ 以下）で形成することが望ましく、これを満足する形成方法であればいずれのものでもよい。以下に代表的な透明導電膜の形成方法を例示する。

20 【0102】i)  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Sb}_2\text{O}_3$ の少なくとも1種から成る導電性金属酸化物をガラスパネルに直接形成する方法としては、(1)それぞれの金属酸化物をターゲットとしてスパッタリング装置内にパネル面と対向して装置し、スパッタリングにより金属酸化物膜をパネル面上に形成する方法及び(1)有機金属化合物を原料として周知のCVD法によりパネル面上に形成する方法などがある。上記(2)の場合の有機金属化合物としては、例えばスズ、インジウムもしくはアンチモンを

30 M、その原子価をm、アルキル基をRで表示したとき（ただし、 $\text{R}=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ で、実用的には $n=1\sim 5$ ）、アルキル金属化合物 $\text{M}(\text{R})_m$ もしくはアルコキシ金属化合物 $\text{M}(\text{OR})_m$ などを挙げるができる。具体的に一例を挙げれば $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ などである。

【0103】ii) 次に $\text{SiO}_2$ 薄膜に導電性物質を含有させて透明導電膜を形成する方法について具体的に説明する。

40 【0104】 $\text{SiO}_2$ の薄膜はアルコキシシラン $\text{Si}(\text{OR})_n$ （ただし、 $\text{R}$ はアルキル基で、実用的には $n=1\sim 5$ ）を加水分解することにより容易に得ることができる。本発明では、この $\text{Si}(\text{OR})_n$ のアルコール溶液に、導電性を付与するために上記第1の目的を達成するための陰極線管の発明の中で詳述した透明導電性金属酸化物及び吸湿性を有する金属液の少なくとも1種の添加剤を添加し、この溶液をパネル表面に塗布し、この塗布面を加熱して、 $\text{Si}(\text{OR})_n$ を分解して $\text{SiO}_2$ 薄膜を形成するものである。上記添加剤の分量は、実用的にはアルコール溶液に対し $0.05\sim 7\text{wt}\%$ が好ましく、より好ましくは $1.0\sim 2.0\text{wt}\%$ である。

【0105】上記添加剤のうち透明導電性金属酸化物は、上記アルコール溶液中では溶解せず単に分散するのみであるが、金属塩の場合は一部もしくは全部が溶解する。良好な導電性を有する $\text{SiO}_2$ 薄膜を形成するためには、この添加剤を上記アルコール溶液により分散もしくは溶解することが望ましく、この点から上記溶液に更に分散媒として、例えばアセチルアセトンのごときケトン類もしくはエチルセロソルブを添加すると共に $\text{Si}(\text{OR})_4$ の加水分解を容易にするために水及び触媒として、例えば硝酸のごとき無機酸を添加するとさらに好ましい。

【0106】上記 $\text{Si}(\text{OR})_4$ を溶解するアルコール溶媒は、アルキル基 $\text{R}$ を構成するアルコールが望ましく、最も実用的な例としては、 $\text{R}$ が $n=2$ のエチル基で構成されるテトラエトキシシラン $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ で、溶媒がエチルアルコールの場合である。

【0107】上記アルコール溶液をパネルに塗布する方法としては、スピニング法、デッピング法、スプレー法もしくはこれらの組合せから成る塗布法が用いられる。

【0108】上記塗布面を加熱して $\text{Si}(\text{OR})_4$ を分解して $\text{SiO}_2$ 薄膜を形成する際の加熱処理条件としては、 $50\sim 200^\circ\text{C}$ が好ましく、更に好ましくは $160\sim 180^\circ\text{C}$ である。この導電性の $\text{SiO}_2$ 薄膜の形成方法は、このように比較的低温で処理するため、上記i)の形成方法より有利であり例えばブラウン管のごとき陰極線管に適用する場合には、完成球にて処理することが出来るので、量産プロセスに好適である。また、当然のことながら、球として完成する以前のブラウン管を製造する途中の工程で処理し得ることは云うまでもない。

【0109】ガラス表面に凹凸を設けることによって反射防止膜を得る方法において、凹凸の大きさは $0.1\mu\text{m}$ 程度で深さ方向に連続的に体積が変化することが望ましい。これにより屈折率が連続的に変化し、反射防止効果が得られる。この場合、粒径分布のない粒径が均一な $\text{SiO}_2$ 超微粒子を用いた場合には整然と付着するので深さ方向に連続的に体積が変化するような膜は得られず、したがって反射防止効果は非常に少ない。

【0110】ところが粒径分布を有する超微粒子を用いた場合には適度の空孔を持たせることができるので、結果的には深さ方向に連続的に体積が増加して反射防止効果が得られる。また溶液として $\text{Si}(\text{OR})_4$ アルコール溶液を用いることにより、 $150^\circ\text{C}$ 前後で $\text{Si}(\text{OR})_4$ アルコール溶液中の $\text{Si}$ 以外の物値が昇華し $\text{Si}$ が析出して膜を形成しガラスと $\text{SiO}_2$ 超微粒子を強固に接着させる効果がある。一方 $\text{Si}(\text{OR})_4$ アルコール溶液に混合させるアセチルアセトン、アセトン、エチルアルコールは $\text{Si}(\text{OR})_4$ アルコール溶液を希釈し、析出する $\text{Si}$ の膜厚を制御する効果がある。

【0111】本発明は通常の化学的に超微粒子製法も当

然に適用しうるが、この場合は粒子は均一になってしまうので、粒度分布を積極的に付与するためにはアーク法等の物理的手法にて超微粒子を得るように工夫することが有効である。尚、超微粒子として導電性粒子( $\text{InO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ 等)と反射防止能粒子( $\text{SiO}_2$ 等)との混合系が有効であるがこのように異種特性の粒子の混合系でなく、各粒子ごとに両特性を兼ねるような粒子が得られれば(例えば $\text{Si-In-O}$ 系粒子)導電性の低下もなく、かつ反射防止も有効に達成されることになる。

【0112】次に、上記透明導電膜を下地として、その上に反射防止膜を形成する工程について詳述する。

【0113】先ず、アルコキシシラン $\text{Si}(\text{OR})_4$ をアルコールに溶解調製する方法について述べると、原料となる $\text{Si}(\text{OR})_4$ 及び溶媒のアルコールのすべてが、前述の透明導電膜の下地を形成するii)の項で述べた $\text{SiO}_2$ 薄膜の形成方法と同一であるので詳細な説明は省略する。

【0114】前記ii)と同様にして $\text{Si}(\text{OR})_4$ を溶解したアルコール溶液に、粒径 $100\sim 10,000\text{\AA}$ の $\text{SiO}_2$ 微粒子を分散するのであるが、この分散量は反射防止効果と画像の解像度の点から実用的には、 $0.1\sim 10\text{wt}\%$ が好ましく、より好ましくは $1\sim 3\text{wt}\%$ である。そして $\text{SiO}_2$ 微粒子の分散性と $\text{Si}(\text{OR})_4$ の加水分解性を良好にするため、上記溶液に更に分散媒として、例えばアセチルアセトンのごときケトン類もしくはエチルセロソルブを添加すると共に加水分解を容易ならしめるための水及び触媒として、例えば硝酸のごとき無機酸を添加するとさらに好ましい。

【0115】上記 $\text{Si}(\text{OR})_4$ は加水分解を受けて $\text{SiO}_2$ の薄膜を形成し、 $\text{SiO}_2$ 微粒子をパネル表面に固定する役割を果すものであるが、上記アルキル基 $\text{R}$ を一般式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ と表示したとき、実用的な $n$ は $1\sim 5$ であり、好ましくは $n=2$ のエチル基である。また、上記 $\text{Si}(\text{OR})_4$ を溶解する溶媒のアルコールは、アルキル基 $\text{R}$ のアルコールが望ましく、最も実用的な例としてはアルコキシシラン $\text{Si}(\text{OR})_4$ の $\text{R}$ が $n=2$ のエチル基で、溶媒がエチルアルコールの場合である。

【0116】また、上記 $\text{SiO}_2$ 微粒子を分散した $\text{Si}(\text{OR})_4$ のアルコール溶液を下地透明導電膜の形成されたパネル上に塗布する方法としては、上記ii)項で述べた導電性の $\text{SiO}_2$ 薄膜形成時と同様に、スピニング法、デッピング法、スプレー法もしくはこれらの組合せから成る塗布方法が用いられる。

【0117】さらにまた、上記塗布面を加熱して $\text{Si}(\text{OR})_4$ を分解して $\text{SiO}_2$ 薄膜を形成し、分散した $\text{SiO}_2$ 微粒子をこの $\text{SiO}_2$ 薄膜で被覆固定する際の上記加熱処理条件としては、 $50\sim 200^\circ\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $160\sim 180^\circ\text{C}$ である。

【0118】以上の各方法にて、反射防止膜素材としての薄膜は形成されるが、この熱処理温度は前述の下地膜

10

20

30

40

50

のii)の形成方法と同様に比較的低温で形成できるので、特に完成した陰極線管のパネル面に形成するのに好都合である。

【0119】上記のように反射防止膜が微細な(サブミクロンオーダーの)表面なら良いが、化学的製法による超微粒子等均等大きさの粒子の場合にはそのような凹凸表面の形成は難しい。そこで確実に表面に微細凹凸をつけるべく本発明者は薄膜形成後にエッチング処理を施すこととした。

【0120】この場合、超微粒子よりもエッチング速度の速いバインダーを使用すれば、エッチング液中で超微粒子よりも積極的にバインダーが表面から次第にエッチング除去されることになるので結果的に確実にサブミクロンオーダーの凹凸のある超微粒子膜が得られることになる。エッチング液はエッチング諸条件にもよるが、水酸化ナトリウム水溶液、またはフッ化水素水溶液である。但し、フッ化水素はSiO<sub>2</sub>等の超微粒子までもを短時間で簡単に除去してしまいまた工程管理も難しくなるので、水酸化ナトリウム(例えば5%水溶液)の方が好ましい。水酸化ナトリウム水溶液を用いるバインダー焼成分解物にSiO<sub>2</sub>を含んでいても、SiO<sub>2</sub>超微粒子よりも積極的にバインダーが溶解除去されることになる。

【0121】光の反射は屈折率が急変する界面で生じるため、逆に界面において屈折率が徐々に変化すれば反射は生じなくなる。通常、ソーダガラス(屈折率約1.53)の反射防止には、最も低反射率の物質フッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>) (屈折率約1.38)をスパッタ等によって蒸着させているが、ガラス基板とMgF<sub>2</sub>膜の界面、MgF<sub>2</sub>膜と空気(屈折率約1.0)との界面で屈折率が急変するため反射防止効果は十分ではない。従って、ガラス基板に近い屈折率から徐々に空気に近い屈折率へ変化する膜が形成できれば、有効な反射防止効果が得られる。

【0122】そこで、ガラス基板とMgF<sub>2</sub>との中間の屈折率を持つ物質、例えばSiO<sub>2</sub>(屈折率1.46)の超微粒子とMgF<sub>2</sub>超微粒子を混合してガラス基板に塗布し、その混合比を膜厚方向で変える、すなわちガラス基板面から塗布膜表面に向かって徐々にSiO<sub>2</sub>超微粒子の混合比を減らし、MgF<sub>2</sub>超微粒子の混合比を増すことで、塗布面とガラス基板との界面における屈折率変化がよりゆるやかとなり、有効な反射防止効果が図れる。また、本方法によって、大面積の反射防止膜を低コストで形成することができる。

【0123】ガラス基板に近い屈折率を持つ物質(例えばSiO<sub>2</sub>)と空気に近い屈折率を持つ物質(例えばMgF<sub>2</sub>)とを混合する際に超微粒子を用いることで、両物質が光の波長より小さなレベルで均一に混合することができる。そのため、その屈折率はSiO<sub>2</sub>とMgF<sub>2</sub>との体積分率に対応した平均的屈折率となる。すなわち、

SiO<sub>2</sub>超微粒子とMgF<sub>2</sub>超微粒子とを混合した超微粒子膜において、膜厚方向Xの位置における平均的屈折率n(x)は、同位置におけるSiO<sub>2</sub>超微粒子の体積分率をV(s)とすると、 $n(x) = 1.46 \times V(s) + 1.38 \times \{1 - V(s)\}$ と示せる。従って膜厚方向に混合比を変えれば屈折率も対応して変化し、ガラス基板と塗布膜との界面の屈折率変化がゆるやかとなる。

【0124】また、混合比の異なる塗布膜を積み重ねることで、膜全体として平均的屈折率が徐々に変化する膜を形成することができる。

【0125】溶液としてはSi(OR)<sub>4</sub>(Rはアルキル基好ましくは炭素数8以下、例えばC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-)のアルコール溶液とアセチルアセトン、アセトンエチルアルコールの少なくとも2つ以上の混合液であることが好ましい。

【0126】尚、平均粒径が0.3μmを超えると、光干渉が視覚上の障害になるので注意を要する。

【0127】ガラス表面に反射防止膜を形成する方法においては、平均粒径が0.1μm以下の粒度分布を有する超微粒子を添加した溶剤をガラス表面にコーティングし、焼成した後、Si(OR)<sub>4</sub>(Rはアルキル基)のアルコール溶液とアセチルアセトン、アセトンエチルアルコールの少なくとも2つ以上の混合液をオーバーコートすることが好ましい。尚、このような反射防止膜は特に画像表示管に好適である。

【0128】(添加剤)添加剤は、例えば帯電防止のために添加されるものであり、金属塩粒子としては吸湿性のあるものから選択されるが、好ましくは周期律表第II族及び第III族の少なくとも1種から選ばれる金属元素の塩であり、実用的には塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩、カルボン酸塩であり、これらの少なくとも1種の塩が選ばれる。特に望ましくはマグネシウム及びアルミニウムの少なくとも1種の上記塩類である。

【0129】上記金属塩類は、大気中の水分を吸収して基板表面の電気抵抗を低下させるものである。一方、導電性金属酸化物粒子は、それ自体導電性を有しているため、基板表面の抵抗を下げるためには、上記の金属塩類よりも好ましい。この種の金属酸化物粒子として実用的なものは、スズ、インジウム及びアルチモンの少なくとも1種の酸化物であり、これらはいずれも透明導電膜を構成する酸化物であるからである。しかし、その他周知の導電性金属酸化物、例えばペロブスカイト構造を有するものなどでもよいことは言うまでもない。そして、このような添加剤の実用的な固定量は少量でもそれなりの効果は認められるが、基板の単位面積当り0.01~1.0mg/cm<sup>2</sup>が好ましく、より好ましくは0.15~0.3mg/cm<sup>2</sup>である。すなわち、この下限値は基板面の導電性の減少効果から、そして上限値は基板面への密着強度から制約を受ける。つまり、固定量が増加すればするだけ抵抗値は減少するが、密着強度は逆に小さくな

る。

【0130】(前処理)基板との濡れ性を考慮するならば、アルカリ処理やフッ素処理等の前処理が好ましい。

【0131】(塗布方法)塗布液の上昇あるいは下降速度は10mm/s以下が望ましい。基板は容器内に立てかけるか、或いはこれに代えて容器の側面部にあけた穴から基板面を露出させてもよい。後者の方法はブラウン管など製品形状がほぼ出来上がったものに超微粒子膜を形成するのに特に適している。

【0132】塗布面の加熱処理としては炉中で50~200℃焼成するのが実用的であるが高圧水銀灯等を用いて紫外線により短時間に焼成しても良い。

【0133】以上はディッピング方法の一例で説明したが、プラスチック基板への塗布方法や膜表面の均質さを問わないなら、このディッピング法に限らず他のディッピング法やスピニング法、スプレー法、或いはこれらの組合せやこれらとディッピング法との組合せも有効である。

【0134】更に超微粒子の膜厚の上にケイ酸エチルを主成分とする塗布液を塗布することも有効である。

【0135】層の数は1層でも必要により2層以上でも良い。

【0136】(塗布溶液)本発明の超微粒子膜の形成には、所定の超微粒子にバインダーや必要に応じてカップリング剤、その他添加物を加えた塗布溶液を用いる。

【0137】透光性板がガラス体のときはバインダーとしてSi(OR)<sub>x</sub> (但しRはアルキル基)を使用することが好ましく、透光性板がプラスチックのときはバインダーとしてSi(OR)<sub>x</sub> (X=2~4、特に好ましくは3)を使用することが好ましい。更に透光性板がプラスチックのときはこのプラスチック材に対する官能基を有するカップリング剤を併用することが望ましい。

【0138】透光性板がガラス体の場合にはSi(OR)<sub>x</sub> (但しRはアルキル基)を溶解したアルコール溶液に、透光性板がプラスチックの場合にはこの高分子体と容易に反応する官能基とSi(OR)<sub>x</sub> (X=2~4、特に好ましくは3)を保有するシランカップリング剤、或いは上記Si(OR)<sub>x</sub>とシランカップリング剤との混合溶液を溶解したアルコール溶液に超微粒子を分散させる。

【0139】この溶液を透光性板上に前記方法により塗布した後、この塗布面を加熱(或いは焼成)して膜形成を行う。この加熱処理により前記Si(OR)<sub>x</sub>、或いはシランカップリング剤は分解してSiO<sub>2</sub>等夫々超微粒子と基板との接着剤としての役目を果たす。

【0140】Si(OR)<sub>x</sub>のRとしては一般に炭素数1~5のアルキル基が好ましい。一方シランカップリング剤は透光性板の高分子材料によって適宜選択する必要がある。

【0141】例えば主成分がポリエチレン、ポリプロピ

レン、ウレタン、アクリル等の場合にはビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤が有効である。またフェノール、エポキシ、メラミン、ナイロン、ポリイミド、ポリカーボネートの場合にはγ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドオキシプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤が有効である。更にブチル、エポキシフェノール、塩化ビニル、ポリエステルの場合にはβ, 3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、γ-グリシドオキシプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤が有効である。

【0142】またSi(OR)<sub>x</sub>、或いはシランカップリング剤を溶解させるためのアルコールは、上記Rの炭素数の増加と共に混合アルコール溶液の粘性が高くなるので作業性を考慮して粘性が高くなりすぎないように適宜アルコールを選択すれば良い。一般に使用可能なアルコールとしては炭素数が1乃至5のアルコールが挙げられる。

【0143】さらに上記の膜には、帯電防止効果を付与するために周期律表第II族、III族金属の塩を添加して使用しても良い。代表的な例としてはアルミニウムの塩酸塩や硝酸塩、硫酸塩及びカルボン酸塩が挙げられる。

【0144】更にSi(OR)<sub>x</sub>が分解するために水及び触媒として鉍酸、例えば硝酸などを加えて塗膜用溶液を調整しても良い。

【0145】以下、本発明をブラウン管の前面パネル表面に(ガラス面板)に適用した例を示す。

【0146】図1は本発明の装置例を示す。図1において11はブラウン管、12は塗布浴槽、13は塗布溶液、14は加圧調整用バルブ、15はオーバーフロー用のバルブ、16は溶液タンク、17は溶液供給加圧バルブ、18はリーク用バルブである。

【0147】かかる構成において、ブラウン管11に塗布浴槽12を取り付けた。この場合塗布浴槽12の取付け面には、塗布過程で塗布液及び加圧ガスが漏れないようにパッキンあるいはOリングが施されており、かつ作業性を考慮してブラウン管を挿入するだけでシールできるようになっている。

【0148】次に超微粒子が混合された塗布溶液を塗布浴槽12とブラウン管表面との間に形成された空間に導入した。この塗布液の導入は、まずオーバーフロー用バルブ15及び溶液供給加圧バルブ17を開にした。

【0149】この操作により溶液タンク16に充填されている塗布溶液13を加圧してブラウン管表面上に満たし、一部をオーバーフローバルブ15から予備タンクに入れた。このことによりブラウン管表面上あるいは経路上に付着しているゴミ等をオーバーフローさせた溶液と共に予備タンクに排出することができた。

【0150】次にオーバーフロー用バルブ15及び溶液

供給加圧バルブ17を閉にした後、加圧調製用バルブ14とリーク用バルブ18を開にするとブラウン管表面に満たされている塗布溶液13は溶液タンク16に戻された。この場合、加圧調製用バルブ14に加えるガス圧力とリーク用バルブ18の開閉度とによって、塗布溶液13がブラウン管表面上を一定速度で下降する速度を調製することができた。

【0151】次にこの塗布溶液の混合方法について述べる。

【0152】まずエチルシリケート〔 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 〕をエタノールに溶解し、さらに加水分解のための $\text{H}_2\text{O}$ と、触媒としての $\text{HNO}_3$ とを添加した溶液を作り、この溶液に粒径120nmのほぼ球形の $\text{SiO}_2$ 超微粒子を重量%で10%と、粒径6nmの $\text{SnO}_2$ 超微粒子を重量%で2%添加する。このとき充分分散するように溶液のpHを調製する。

【0153】次にこの溶液を上記方法によりブラウン管表面に満たし、1.0mm/sの速度で塗布液を降下して塗布を行った。その後、150℃で30分間空气中で焼成し、エチルシリケート〔 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 〕を分解した。溶液に添加した $\text{SiO}_2$ 超微粒子は、分解して出来た $\text{SiO}_2$ がバインダーの役目を果たすので、お互いに強固に接着されると同時に、ブラウン管表面とも強固に接着、固定される。この方法により、ブラウン管表面には超微粒子による均一な連続した凹凸を形成することができた。

【0154】この膜を形成したブラウン管表面に入射角5°で光を入射させ、反射率を測定した結果、図2に示すように波長550nmにおいて0.08%の低反射率が得られた。この場合、入射光に対して傾いた方向から眺めたときの白濁すなわちティンダル現象は認められなかった。

【0155】一方、この膜の表面抵抗値を測定した結果約 $10^6\Omega/\square$ であり、この帯電特性は図3に示す如くであって、参考として示した従来の特性と比較してほとんど帯電しないことが判った。

【0156】次に、本発明実施例の帯電防止低反射膜を消しゴム（ライオン社製、50-30タイプ）を用いて1kgの荷重で20回擦った結果、反射率は0.1%程度変化しただけで、膜品質上は全く問題がなかった。

【0157】また上記溶液に、粒径300nmの超微粒子を全超微粒子含有量の10wt%を混合させ、同様の方法により塗布した結果、反射防止及び帯電防止効果は全く変わらなかったが、消しゴムテスト前後の反射率の変化は0.02%となり、機械的摩擦に対して強い膜が得られた。これは膜中に島状に分散した大きな超微粒子がバリアの役目を果たすことによる。

【0158】このような帯電、反射防止膜を形成するプロセスでは、完成したブラウン管に直接膜を形成することができ、また既存の $\text{Si}(\text{OR})_4$ アルコール溶液にS

$\text{SiO}_2$ 超微粒子と $\text{SnO}_2$ 超微粒子とを混合して塗布、焼成するだけでよく、フッ酸などの有害な薬品の使用は一切なく、品質一定でしかも低コストで製造することができる。

【0159】また上記実施例では、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ としてRがエチル基の例を示したが、前述のとおり $\text{R}=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ （ $m-2n+1$ ）としたとき、 $n=1\sim5$ の範囲で実施可能でありnが大きくなる場合、溶液の粘性が少し高くなるので溶媒としては作業性を考慮してそれに応じたアルコールを選択すればよい。

【0160】以上のように、本実施例によれば、反射防止効果に優れ、かつ帯電防止機能を有する膜を形成した画像表示板が一回の塗布工程で形成することができる。しかも、本発明のこの面板は、フッ酸などの有害な処理薬品を使用せず、簡単で安全なプロセスで製造でき、量産性に好適で、耐汚染性にも優れている。

【0161】他の実施例につき図7を用いて説明する。

【0162】図7は本発明の装置例を示す。図7において51は透明基板で複数枚を治具52に立てかけ塗布浴槽12内に納めている。第1実施例のブラウン管の透明基板がガラス板であったのに対し、透明基板51はプラスチック板である。

【0163】この場合塗布浴槽12の取付け面には、塗布過程で塗布液及び加圧ガスが漏れないようにパッキンあるいはOリングが施されている。

【0164】次に超微粒子が混合された塗布溶液を塗布浴槽12の空間に導入した。この塗布液の導入は、まずオーバーフロー用バルブ15及び溶液供給加圧バルブ17を開にした。この操作により溶液タンク16に充填されている塗布溶液13を加圧して塗布浴槽12内に満たし、一部をオーバーフローバルブ15から予備タンクに入れた。

【0165】次にオーバーフロー用バルブ15及び溶液供給加圧バルブ17を閉にした後、加圧調製用バルブ14とリーク用バルブ18を開にすると塗布浴槽12に満たされている塗布溶液13は溶液タンク16に戻された。この場合、加圧調製用バルブ14に加えるガス圧力とリーク用バルブ18の開閉度とによって、塗布溶液13が複数枚の透明基板51の各両面上を一定速度で下降する速度を調製することができた。

【0166】次にこの塗布溶液の混合方法について述べる。

【0167】まずγ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランを含むエチルシリケート〔 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 〕をエタノールに溶解し、さらに加水分解のための $\text{H}_2\text{O}$ と、触媒としての $\text{HNO}_3$ とを添加した溶液を作り、この溶液に粒径120nmのほぼ球形の $\text{SiO}_2$ 超微粒子を重量%で10%と、粒径6nmの $\text{SnO}_2$ 超微粒子を重量%で2%添加し、充分分散するように溶液のPHを調製した。

【0168】次にこの溶液を上記方法により塗布浴槽12内に満たし、1.0mm/sの速度で塗布液を降下して塗布を行った。その後、150℃で30分間空気中で焼成し、エチルシリケートを分解した。溶液に添加したSiO<sub>2</sub>超微粒子は、分解して出来たSiO<sub>2</sub>がバインダーの役目を果たすので、お互いに強固に接着されると同時に、ブラウン管表面とも強固に接着、固定される。この方法により、ブラウン管表面には超微粒子による均一な連続した凹凸を形成することができた。

【0169】(超微粒子膜利用装置)本発明に係る薄膜が最も効果を発揮する装置は上記薄膜ガラス基板等透光性基板上に形成した画像表示面あるいは反射防止膜であり、更にはこの画像表示面板を組み込んだ陰極線管である。

【0170】基板への本発明に係る超微粒子の固定量は(特に反射防止機能成分にSiO<sub>2</sub>を用いる場合は)0.01~1mg/cm<sup>2</sup>が好ましく、より望ましくは0.1~0.3mg/cm<sup>2</sup>である。

【0171】尚、上記の如き利用装置の場合は導電成分は透明であることが望ましい。光路の邪魔にならないからである。

【0172】(その他)2種のコンポジットな超微粒子で薄膜化を行うと、少量成分の機能はメイン(多量成分)の超微粒子の機能として活き続ける。残る極小超微粒子(混在成分)の機能は隣接する超微粒子間に着目すると極小超微粒子間には距離があるのだが超微粒子の大きさを超えぬ極短い距離の為、トンネル効果にて発揮される。

【0173】この場合少量成分から形成され、超微粒子中に極小超微粒子の形で混在する成分の機能は、隣接する超微粒子中に存在する各極少超微粒子間には距離があるのだが超微粒子の大きさを超えぬ極短い距離のため、導電性の点でトンネル効果が発揮されることとなる。この場合、多量成分はその粘度から必然的に形成される主に表面の粗さが項を奏して低反射機能を達成することとなる。導電成分についてはトンネル効果にて導電性を発揮することになる。従って各機能成分の積層物よりも剥離箇所の減少象で膜強度は向上する。また各機能成分ごとに超微粒子を作って混合したものに比べてトンネル効果を利用できるから両機能の接続向上が図れることにもなる。

【0174】メインの超微粒子を反射防止機能成分とすれば主に表面の粗さが効を奏して低反射機能を達成する。導電成分についてはトンネル効果にて導電性を発揮することになる。従って各機能成分の積層物よりも剥離箇所(ポテンシャル)の減少で膜強度は向上する。また各機能成分ごとに超微粒子を作って混合したものに比べてトンネル効果を利用できるから両機能の維持が図れることにもなる。

【0175】系内ガス雰囲気酸素ガスを酸素ガスもしくは酸素ガ

スと不活性ガスとの混合ガス雰囲気として超微粒子原材料と放電用電極との間にアークを発生させ、このアーク熱により超微粒子原材料から蒸気を発生させ、活性化された雰囲気ガス中の酸素と反応させた酸化物超微粒子を生成する。

【0176】この時、少なくとも2種以上の材料を混合した超微粒子原材料を用いることにより、原材料を酸化物混合超微粒子を生成することができる。この場合、蒸発速度のほぼ等しい材料を混合することにより、混合原材料の組成比に近い酸化物混合超微粒子を生成することができる。

【0177】また原材料は金属でも金属酸化物でも同様の酸化物超微粒子が生成される。この時、混合した材料同士が化合しやすい場合には化合物超微粒子が、化合しにくい場合にはそれぞれの酸化物超微粒子が生成される傾向にある。この中で導電性を有する酸化物と反射防止機能を有する酸化物は化合しない場合があり、その時はそれぞれの酸化物が混在した超微粒子が生成される。

【0178】この酸化物混合超微粒子をガラス又は表示管表面に塗布し膜を形成した場合には、導電性と反射防止機能を2つの特性を有する膜が得られる。この膜は例えばエッチング処理をして表面に微細凹凸を形成することが好ましい。

【0179】こうして表示管表面には導電性反射防止膜を一層でかつ低温で形成することが可能となる。

【0180】別の方法として反射防止機能膜一層(導電膜なし、導電粒子混合なしを意味する)の場合、Si(OR)<sub>4</sub>の加水分解により形成されたSiO<sub>2</sub>の薄膜が、均一に分散したSiO<sub>2</sub>微粒子を被覆し、これをガラス体(基板)表面に固定する。この膜は前記の通りエッチング処理を施す。この均一に分散したSiO<sub>2</sub>微粒子により、反射防止効果と表示画像の高解像度が維持される。更にSiO<sub>2</sub>薄膜には添加剤すなわち吸湿性を有する金属塩及び導電性金属酸化物の少なくとも1種が含まれており、前者はSi(OR)<sub>4</sub>の加水分解時の熱処理(この熱処理は膜強度が向上させるものでもある)を経ても吸湿性が保持され、その性能を失わずに基板表面の抵抗値を小さくする作用を有している。

【0181】導電処理による機能は次の通りである。すなわち導電性金属酸化物は、いわゆる透明導電膜と同じ原理の表面抵抗値の減少がみられ、これらの表面抵抗値の小さいことにより帯電防止機能が保たれるのである。このように本発明の添加剤は帯電防止効果を発揮するものであるが、基板の表面抵抗値を下げる点からは金属塩よりは導電性金属酸化物の方が優れている。とりわけスズ、インジウム、アンチモンのごとき酸化物の場合は、膜の透明度もよく画像の解像度を高く維持することができるという点でも好ましい。金属塩の中には酸化物と異なり溶解した状態で膜中に固定されるものもあり、このような場合は膜の透明度がよく、高い解像度を維持する

10

20

30

40

50



作用がある。

【0182】導電膜を下地膜に用いると次の機能を発揮する。

【0183】下地透明導電膜はパネル表面に密着することにより、パネル表面の電気抵抗を低減する作用効果を発揮する。それ自体導電性を有している金属酸化物で構成した膜もしくは $\text{SiO}_2$ 薄膜に導電性金属酸化物を分散した膜は、いわゆる透明導電膜と同じ原理の表面抵抗値の減少がみられ、これにより帯電防止機能が保たれる。

【0184】一方、 $\text{SiO}_2$ 薄膜に吸湿性を有する金属塩を含有せしめた膜の場合は、この金属塩が水分を吸収保持することにより導電性が付与されるものであり、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ の加水分解時の熱処理(この熱処理は膜強度を向上させるものでもある)を経ても吸湿性が保持され、その性能を失わずにパネル表面の抵抗値を小さくする作用を有している。

【0185】 $\text{SiO}_2$ 薄膜に含有せしめた添加剤は、パネル表面の抵抗値を下げる点からは金属塩よりも導電性金属酸化物の方が優れている。とりわけ、スズ、インジウム、アンチモンのごとき酸化物の場合は、膜の透明度もよく画像の解像度を高く維持することができるという点でも好ましい。金属塩の中には酸化物と異なり溶解した状態で膜中に固定されるものもあり、このような場合は膜の透明度がよく、高い解像度を維持する作用がある。

【0186】なお、ブラウン管など陰極線管の前面パネル表面(画像表示面板)が帯電する理由は、ブラウン管の内面に塗布されている蛍光体の上に薄く均一なアルミニウムの膜4が蒸着されているが、そのアルミニウム膜に高電圧が印加されると、その印加時及び遮断時にブラウン管前面パネルに静電誘導により帯電現象を起すことによる。

【0187】 $\text{Si}(\text{OR})_4$ (但し、Rはアルキル基)を溶解したアルコール溶液に、超微粒子(主に $\text{SiO}_2$ 等反射防止機能を有するもの)を分散し、この溶液を基板上に塗布した後、この塗布面を加熱(焼成)して $\text{Si}(\text{OR})_4$ を分解し、超微粒子膜を $\text{SiO}_2$ で覆った膜を形成する。 $\text{Si}(\text{OR})_4$ の分解物たる $\text{SiO}_2$ は超微粒子間の間隙及び超微粒子と基板との間隙に入り込み接着剤の役目を果たす。

【0188】上記方法で形成した薄膜を、ドライ或いはウェット法で極く短時間(数秒間乃至数10秒間)エッチングすると、膜表面のバインダー分解物たる $\text{SiO}_2$ リッチの層がエッチングされ、超微粒子間に微小なエッチング溝が形成される。こうして膜全面に超微粒子レベルの微小な凹凸が形成され、反射防止機能を示す。

【0189】上記アルコール溶液を基板上に塗布する方法として、スピコート法、ディッピング法、スプレー法を用いれば、大面積処理も、容易であり、低コストで

形成できる。さらに、焼成後のエッチングも、 $\text{NaOH}$ 水溶液へ浸漬する方法を用いると、大面積処理も容易であり、かつ低コストである。従って超微粒子によって膜を形成するため、塗布膜表面に微小な凹凸が生じ、一層の反射防止効果がある。さらに、塗布法によって反射防止膜を形成するため、高価な真空蒸着装置も必要とせず、大面積化が容易であり、低コスト化が図れる。

【0190】光の反射は屈折率が急変する界面で生じるため、逆に界面において屈折率が徐々に変化すれば反射は生じなくなる。以上の原理に基づいて膜厚方向に屈折率分布を持たせた膜が前述の不均質膜である。

【0191】基板上に光の波長よりも小さい凹凸があると、個々の凹凸は界面と見なせず、基板と空気の体積分率に対応する平均的な屈折率を持つ面とみなせる。すなわち、膜厚方向深さ $x$ の位置における平均屈折率 $n_x$ は、基板の占める体積分率を $v(x)$ 、基板の屈折率を $n_s$ 、空気の屈折率を $n_a$ とすると、 $n_x = n_s \cdot v(x) + n_a(1 - v(x))$ と表わされる。従って、微小な凹凸を形成して、基板の体積分率 $v(x)$ を連続的に変化させると、屈折率も連続変化し、不均質膜となり反射を防止することができる。

【0192】超微粒子膜をエッチングすると、超微粒子と同等あるいはそれ以下の大きさの凹凸が形成され、前記のごとく不均質膜となり、有効な反射防止膜となる。超微粒子表面の凹凸処理、多孔質化、集合による微粒子化も同様である。

【0193】(反射防止機能超微粒子自体の工夫)図8により反射防止機能超微粒子の態様を例示する。

【0194】(a)は表面を多孔質としたもので、各開孔径は $0.05 \mu\text{m}$ 以下であり、開孔率は50%程度で球状面をまんべくなく(ほぼ均一に)開口している。全体径は平均 $0.1 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。多孔質にする手法の一例として核生長法がある。この場合は例えばアルコキシド-水-酸-アルコールの出発原料の配合比を変化させ、加水分解、重合反応を不均一もしくは反応を速めると水分濃度の高い部分が内部に生じる。これらを焼処理すると水分が蒸発し、その跡は空孔となって多孔質となる。

【0195】(b)は比較的大きな超微粒子(この場合は半径粒径 $0.15 \mu\text{m}$ 以下のもの)の周囲にそれより小さな径の極超微粒子を付与したもので、集合した全体の平均径は $0.2 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。この場合図のAとBを適量比で配合したものを機械的摩擦力によってA表面を活性化させ、Bを吸着させる(メカ、フュージョン)。

【0196】(c)はこの(b)タイプの変形で、例えば $\text{SiO}_2$ の超微粒子が単分散している溶液を更に反応を進めると2次凝集した粒子が多く存在する溶液が得られる。これらを乾燥し、その後機械的粉碎により、ある大きさの2次凝集体が得られる。この場合も集合1微

粒子化した全体平均径は $0.2\mu\text{m}$ 以下が望ましい。

【0197】(d), (e)は(b)や(c)のタイプを斜視図的に示したもので、(d)は $0.05\mu\text{m}$ 以下の極超微粒子の集合体の例、(e)は $0.1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子の集合体の例であり、全体平均径はやはり $0.2\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0198】(2層膜形成例)図9は、ガラス基板上に本発明の超微粒子膜を2層に形成した例の断面図であり、図10は前記超微粒子膜の膜厚方向に対する平均屈折率の変化を示す図である。各超微粒子は図8のいずれかの態様による。

【0199】まず、エチルシリート $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ をエタノールに溶解し、さらに水、硝酸、イソプロピルアルコール、アセチルアセトンを加えた溶剤に、 $\text{SiO}_2$ 超微粒子を加えて超音波振動により十分に分散させた。 $\text{SiO}_2$ 超微粒子の量は、上記溶剤1lに対して、 $25\text{g}$ とした。 $\text{SiO}_2$ 超微粒子分散後、さらにシトラコン酸を加え、十分に溶解させた。シトラコン酸の量は上記溶剤1lに対して $10\text{g}$ とした。その後、さらに超音波振動を加えて、 $\text{SiO}_2$ 超微粒子の十分な分散、各成分の十分な混合を図った。以上の混合を終えた溶剤を溶剤Aとする。

【0200】上記溶剤Aに、あらかじめ $\text{MgF}_2$ 超微粒子、エチルシリケートをエタノールに分散しておいた溶剤Bを加え、超音波振動によって均一に混合した。溶剤B中の $\text{MgF}_2$ 超微粒子量は溶剤1lに対し、約 $25\text{g}$ である。溶剤Aと溶剤Bとの混合比を変えて、 $\text{SiO}_2$ 超微粒子と $\text{MgF}_2$ 超微粒子の混合比を変える。

【0201】まず、 $\text{SiO}_2$ 超微粒子と $\text{MgF}_2$ 超微粒子の体積分率が7:3になるように溶剤Aと溶剤Bとを混合した溶剤をガラス板面上に滴下し、さらにスピナーで均一に塗布した後、空気中で $40^\circ\text{C}$ に約10分間保って上記塗布膜を乾燥させた。乾燥後、さらに $\text{SiO}_2$ 超微粒子と $\text{MgF}_2$ 超微粒子の体積分率が1:1になるように混合した溶剤を滴下し、スピナーで均一に塗布した。その後、 $160^\circ\text{C}$ で45分間空気中で焼成し、エチルシリケートを熱分解して $\text{SiO}_2$ 化した。 $\text{MgF}_2$ 超微粒子、 $\text{SiO}_2$ 超微粒子は熱分解で生じた $\text{SiO}_2$ によってガラス基板上に強固に固着される。

【0202】このようにして形成した超微粒子膜の断面を電子顕微鏡で観察したところ、図9に示すように $\text{SiO}_2$ 超微粒子52と $\text{MgF}_2$ 超微粒子51が7:3となる層(第1層)が約 $0.1\mu\text{m}$ 、1:1となる層(第2層)が約 $0.1\mu\text{m}$ で計約 $0.2\mu\text{m}$ 膜厚の、 $\text{SiO}_2$ 超微粒子、 $\text{MgF}_2$ 超微粒子が均一に混合して、密に堆積した膜が観察された。53はガラス基板である。

【0203】上記の超微粒子膜の、膜厚方向に対する平均屈折率の変化を $\text{SiO}_2$ 超微粒子と $\text{MgF}_2$ 超微粒子の体積分率から算出した結果を図10に示す。aは空気の屈折率で約1.0、bは第1層の屈折率で約1.42

、cは第2層の屈折率で約1.44、dはソーダガラスの屈折率で約1.53である。膜全体としては、屈折率が徐々に変化しているため、塗布膜とガラス基板との界面における反射率を低減する効果がある。また、超微粒子によって膜を形成しているため、塗布膜表面に微少な凹凸が生じ、塗布膜表面での反射を低減する結果となっている。

【0204】上記の超微粒子膜を形成したガラス基板と未処理のガラス基板に対して、 $5^\circ$ の入射角度で波長 $400\sim 700\text{nm}$ の光を入射させ、その反射率を測定し結果を図11に示す。図中Iが上記超微粒子膜を形成したガラス板の反射特性であり、IIが未処理のガラス板の反射特性である。

【0205】全波長域において本発明の反射防止膜は未処理のガラス板の約 $1/4$ まで反射率が低減している。また透過率は、波長 $400\sim 700\text{nm}$ 間の積分値で示すと、未処理ガラス板が92%に対して本発明の反射防止膜を形成したガラス板は約86%となる。可視光全領域で低反射であり、かつ透過率が高いため、VDT(ビジュアル・ディスプレイ・ターミナル)に対する反射防止膜として好適である。

【0206】なお、本実施例では混合比を変えた2層としたが、より多層として平均屈折率の変化をより小刻みとすれば反射防止効果は一層増すこととなる。

【0207】本実施例によれば、簡単な塗布法をくり返すことで屈折率が連続変化した膜を形成できるため、反射防止膜を低コストで製造できる、さらに大面積の反射防止膜も容易に形成できる効果がある。

【0208】(成分混合超微粒子の場合の例)図12は反射防止膜をガラス基板に形成した断面図である。

【0209】本例ではガラス基板48上に一層の超微粒子薄膜が形成されている。超微粒子薄膜は主として超微粒子46から成り、各超微粒子は導電性成分46Dと反射防止機能成分46Cとの混合体になっていて、かつ引出拡大図のように表面多孔質になっている(他、図8のパターンなら良い)。導電性成分46Dはいわば極小超微粒子であって超微粒子46の外側にも存在していてもよい。本例では、この超微粒子は $\text{SiO}_2$ 薄膜46Eで覆われているが、本発明はこれに限定されずつまり超微粒子を $\text{SiO}_2$ 被覆でコーティングせずむき出しのままとしてもよい。超微粒子とガラス基板48との間隙には $\text{SiO}_2$ 充填部46Fが形成される。

【0210】 $\text{SiO}_2$ 薄膜46Eや $\text{SiO}_2$ 充填部46Fは $\text{Si}(\text{OR})_4$ の焼成分解生成物である。

【0211】尚、本例では導電性成分46Dとして $\text{SnO}_2$ を用い、反射防止機能成分46Cとして $\text{SiO}_2$ を用いている。成分中の $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ の体積比率は0.1(10%)以上0.5(50%)以下である、この場合、成膜中の導電性機能成分が超微粒子中に占める比率は、重量%表示で1%以上50%以下であり、その場合

SiO<sub>2</sub> 薄膜46EやSiO<sub>2</sub> 充填部46Fを除外して計算する。

【0212】また、超微粒子間の距離は、相隣接する超微粒子の中に含まれる導電性成分間の距離がいわゆるトンネル効果が表れるような長さに保持される間隔にあることが必要である。そのような距離としては0.05μm以下が好ましい。

【0213】また超微粒子の平均粒径（≡一層の薄膜厚さ）が0.1μm以下であることから薄膜の厚さとしては0.1μm～0.2μmが許容されるが、その場合粒子と粒子間に形成される薄膜の谷の深さは通常0.05μm～0.2μm（SiO<sub>2</sub> 薄膜で被覆される場合は、谷の高さは0.05μm～0.2μm）となる。

【0214】またSi(OR)<sub>4</sub>の分解物たるSiO<sub>2</sub>は超微粒子と薄膜との間隙にも入り込むから接着剤の役目もある。

【0215】次に、本例の反射防止膜が高い機械的強度を保持している理由は、Si(OR)<sub>4</sub>が次のように加水分解してできたSiO<sub>2</sub>膜が存在し、これが保護膜となっているためと考えられる。

\* 20

\* 【0216】 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{SiO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  また、本発明に係る超微粒子による細かい凹凸が平板上に規則的にかつ均一に形成されることになるから、全面にわたり、良好な反射防止効果が得られると共に、必要以上の凹凸によって解像度が低下することもない。

【0217】（薄膜形成例）ブラウン管の前面パネル表面（ガラス面板）に本発明を適用した例を以下に示す。

【0218】テトラエトキシシラン〔 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 〕をエタノールに溶解し、さらに加水分野のための水（ $\text{H}_2\text{O}$ ）と解媒としての硝酸（ $\text{HNO}_3$ ）とを添加した溶液を作る。上記アルコール溶液に前記実施例と同様にし整粒された超微粒子（粒形はほぼ球形）1を1gの割合で添加する。このとき、粒子が十分に分散するようにアセチルアセトン分散媒として適量添加する。

【0219】上記アルコール溶液には、超微粒子1を添加する前に、第1表に示す各種添加剤を所定量添加した。

【0220】

【表1】

表 1

項目	実施例	2	3	4	5	6
配合液	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> をエタノールに溶解したアルコール溶液	50	50	50	50	50
添加剤	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ・9H <sub>2</sub> O (硝酸塩)	0.5	0.5	—	—	—
分散媒	AlCl <sub>3</sub> (塩酸塩)	—	0.2	—	—	—
超微粒子	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O (カルボン酸塩)	—	—	0.7	—	—
特性	アセチルアセトン	50	50	50	50	50
	反射率% 5° 正反射率 555nm	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	表面抵抗 (Ω)	0.5>	0.5>	0.5>	0.5>	0.5>
	強度 (消ゴム50回こすり後の反射率増加分)	1×10 <sup>8</sup> >	1×10 <sup>8</sup> >	1×10 <sup>8</sup> >	1×10 <sup>7</sup> >	1×10 <sup>12</sup>
		+0.1>	+0.2>	+0.1>	+0.2>	+0.2>

【0221】上記表1の配合溶液をガラス面板上に滴下し、さらにスピナーで均一に塗布する。

【0222】その後、150℃で約30分空気で焼成し、テトラエトキシシラン〔Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>〕を分解する。アルコール溶液に添加した超微粒子は、分解してできたSiO<sub>2</sub>の連続した均一の薄膜により強固に固着され、ガラス面板上に凹凸が形成される。尚、反射防止膜の構成は図12に示したものと同様であるが、4、4'はテトラエトキシシランが分解してできたSiO<sub>2</sub>部分であり、添加剤である帯電防止成分を含んでいる。

【0223】溶剤の塗布方法としては、上記スピニング法に限らず、ディッピング法やコーティング法、スプレー法及びそれらの組合せなどでもよい。また、塗布後の

焼成温度は50～200℃程度が適当である。

【0224】この反射防止膜を形成したガラス面板に5°の入射角で光を入射させ、その反射率を測定した結果、表1に示すように波長500nmで0.5%以下、波長450～650nmの範囲で1%以下の反射率であった。この値は、VDT（ビジュアル・ディスプレイ・ターミナル）としての条件を十分に満足する値である。

【0225】次に、この反射防止膜を形成したガラス面板の表面を消しゴム〔（株）ライオン事務器、商品名ライオン50-50〕で1kgの加圧力下で均一に50回こすったところ、反射率は、表1の強度及に示すように、0.1～0.2%程度増加しただけで、その品質上は全く問題がなかった。比較のため、従来のエッチングにより

凹凸を形成したガラス面板について同様の試験を行ったところ、消しゴム1回のこすりで反射率は2%増加し、5回のこすりにより、無処理のガラス面板と全く同じ反射率となった。

【0226】更に、表1に示す如く、低い表面抵抗が得られる理由は溶液中の各種の帯電防止成分が有効に働き、かつ反射防止性能、膜強度に大きな影響を与えないためと考えられる。

【0227】更に、このような反射防止膜を形成するプロセスとしては、完成球に直接形成することができ既存のSi(OR)、アルコール溶液に市販のSiO<sub>2</sub>微粒子を添加して塗布し焼成するだけでよく、フッ酸などの有害な薬品の使用は一切なく、完全にしかも低コストで製造することができる。

【0228】超微粒子1は、球形に限らず、不定形であってもよい。但し超微粒子の粒径が小さすぎると、形成される膜の最外表面が平滑になりすぎて充分な反射防止効果が得られない恐れがあるので平均粒径100Å以上が好ましい。逆に大きすぎても拡散効果が大きすぎてしまい解像度が低下するとともに膜強度も低下するので、いわゆる超微粒子と定義される0.1μm以下の平均粒径が好ましい。

【0229】超微粒子を添加したSi(OR)、のアルコール溶液の塗布方法は、上記実施例で示したスピニング法に限らず、ディッピング法やコーティング法、スプレー法及びそれらの組合せなどでもよい。また、塗布後の焼成温度は50~200℃程度が適当である。

【0230】また、上記実施例では、Si(OR)、としてRがエチル基の例を示したが、前述したとおりR=C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>としたとき、n=1~5の範囲で実施可能であり、nが大きくなる場合、溶液の粘性が少し高くなるので、溶媒としては作業性を考慮してそれに応じたアルコールを選択すればよい。

【0231】さらにまた、帯電防止効果を付与する添加剤として、金属塩の例としてはアルミニウムの塩を代表して例示したが、その他の吸湿性のある周期律表第II族、第III族の金属元素の塩であればいずれも同等の効果が得られる。導電性金属酸化物についても実施例ではSnO<sub>2</sub>を代表して例示したが、その他周知の例えばIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ペロブスカイト型構造を有する複合金属酸化物例えばLaNiO<sub>3</sub>、La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>、(これらは常温に於ける比抵抗がいずれも10<sup>-4</sup>Ωcm)などいずれのものでもよい。

【0232】本例によれば、反射防止効果にすぐれ、か\*

(1) アルコキシシランSi(OR)<sub>4</sub>のアルコール溶液の組成:

エチルアルコール (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	88cc
テトラエトキシシラン (Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> )	6cc
SnO <sub>2</sub> の透明導電性微粉末	1.2g
水 (H <sub>2</sub> O)	6cc

\* 機械的にも強い帯電防止機能を有する反射防止膜の形成された画像表示面板が得られる。しかも、本発明のこの面板は、フッ酸などの有害な処理薬品を使用せず、簡単に安全なプロセスで製造でき、量産化に好適で、耐汚染性にもすぐれている。

【0233】(薄膜の形成例) 硝酸1gに反射防止機能のある前記酸化物超微粒子を0.2g分散させ、この溶液にケイ酸エステルアルコール溶液5gとアセチルアセトン5gおよびジカルボン酸0.1gを添加し、攪拌、分散した。この溶液をガラス基板に滴下し、600rpmで1分間保持するスピコートを行い、160℃で30分焼成した。形成した膜の5°正反射率は400~700nmの可視領域で0.06%、表面抵抗は0.5~1×10<sup>9</sup>Ω/□であった。

【0234】SiO<sub>2</sub>超微粒子とSnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>超微粒子を別々に生成した材料を混合して用い、上記実施例と同様の方法で膜形成した場合の表面抵抗は数10GΩ/□であった。

【0235】以上のように、本実施例によればアーク熱源を用いて少なくとも2種以上の酸化物超微粒子がほぼ均一に混合した形で生成できる。またこの酸化物混合超微粒子を用いて、導電性と反射防止の複合機能を持つ膜を一度の塗布作業で形成できる。

【0236】また酸化物混合超微粒子を生成する熱源としてはAr-O<sub>2</sub>の誘導プラズマ又はアークプラズマを用い、このプラズマに前記混合粉末を添加することでも同様の酸化物混合超微粒子が得られる。

【0237】(下地透明導電膜+反射防止膜の形成例) ブラウン管の前面パネル表面(ガラス面板)に、表2に示す実施例7~10のように下地透明導電膜を形成する。

【0238】実施例7の場合は、導電膜をSnO<sub>2</sub>で構成したもので、膜の形成方法は下記のような条件によるCVD法で実施した。

【0239】使用装置 : 常圧CVD装置  
原料有機スズ化合物 : Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>  
ドーパント : フレオンガス  
キャリアーガス : N<sub>2</sub>  
基板温度(ガラス面板) : 350℃

実施例8の場合は、SiO<sub>2</sub>薄膜中に透明導電性微粉末として、SnO<sub>2</sub>微粉末を含有させたもので、膜の形成方法は下記のとおりである。

【0240】

(2) ガラス面板への溶液塗布：スピナー500rpm

(3) 塗布膜焼成：160℃，30分

なお、透明導電性粉末としては上記の $\text{SnO}_2$ の代りに $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ などを単独もしくは、複合添加したものについても、同様に試みたが、ほぼ同等の結果であったので、ここでは上記のとおり $\text{SnO}_2$ 粉末を代表例とした。

【0241】実施例9の場合は、 $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{SnO}_2$  ※

(1) アルコキシシラン $\text{Si}(\text{OR})_4$ のアルコール溶液の組成：

エチルアルコール ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )	88 cc
エトラエトキシシラン ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )	6 cc
金属塩 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1.2 g
水 ( $\text{H}_2\text{O}$ )	6 cc

(2) ガラス面板への溶液塗布：スピナー500rpm

(3) 塗布膜焼成：160℃，30分

なお、金属塩としては上記の硝酸アルミニウムの代りに $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$ などを単独もしくは、複合添加したものについても同様に試みたが、ほぼ同等の結果であったので、ここでは上記の

とおり硝酸アルミニウムを代表例とした。  
【0244】次に、上記のようにして得た下地導電膜の上に以下のような方法で反射防止膜となる薄膜を形成した。

※

\*<sub>2</sub> (5wt%)との複合ターゲットを作成し、高周波スパッタリングにてガラス面板に $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{SnO}_2$ との混合物を沈着した膜であり、スパッタリング法による。

【0242】実施例10の場合は、 $\text{SiO}_2$ 薄膜中に吸湿性を有する金属塩として、硝酸アルミニウム $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を含有させたもので、膜の形成方法は下記のとおりである。

【0243】

※【0245】テトラエトキシシラン [ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ] をエタノールに溶解し、さらに加水分解のための水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) と解媒としての硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) とを添加した溶液を作る。このアルコール溶液に粒径500~1000Åに整粒された $\text{SiO}_2$ の微粒子 (粒形はほぼ球形) を重量 (wt) %で1%添加する。このとき、粒子が十分に分散するようにアセチルアセトン分散媒として適量添加する。

【0246】

【表2】

表 2

項目	実施例	7	8	9	10	比較例
下地導電膜	主成分	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SnO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> 薄膜 中に吸湿成 分	形成せず
	形成法	有機スズの CVD (化学蒸着)	SnO <sub>2</sub> 微粒子 + アルコキシシランの加水分解	スパッタリ ング	アルコキシ シランの加 水分解	
	膜厚 (Å)	100	300	100	1000	
	表面抵抗 (Ω/□)	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>10</sup>	
	反射防止膜の配合液 wt%	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> をエタノール に溶解したアルコール溶液 分散媒(アセチルアセトン)	50	50	50	50
特 性	反射率%	1	1	1	1	1
	(5° 正反射550nm)	0.4>	0.3>	0.4>	0.3>	0.3>
	強度% (消ゴム50回こすり後 の反射率増加分)	+0.1>	+0.1>	+0.1>	+0.5>	+0.1>
	スイッチ点滅後1kV以下まで の減衰時間(sec)	10>	10	15>	25>	200<

【0247】上記表2の配合溶液をガラス面板上の下地導電膜上に滴下し、さらにスピナーで均一に塗布する。

【0248】その後、150℃で約30分間空气中で焼成し、テトラエトキシシラン [Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] を分解する。アルコール溶液に添加したSiO<sub>2</sub>の微粒子は、分解してできたSiO<sub>2</sub>の連続した均一の薄膜により強固に固着される。

【0249】次に、5wt%NaOH水溶液に約15秒間浸漬してエッチング処理を行い、水洗、乾燥して各種テストを行った。

【0250】この反射防止膜を形成したガラス面板に5

°の入射角で波長550nmの光を入射させ、その反射率(正対光強度)を測定し、A1蒸着膜における同様の反射光強度を100として百分率で示した結果、表2に示すように0.4%以下、波長450~650nmの可視光範囲で1%以下の反射率であった。尚、分光光度計は(株)日立製作所製U-3400を使用している(以下同じ)。この値は、VDT(ビジュアル・ディスプレイ・ターミナル)として要求される条件を十分に満足する値である。

【0251】次に、この下地導電膜と反射防止膜とを積層形成したガラス面板の表面を消ゴム[(株)ライオン事務器製の商品名ライオン50-50]で強く(印圧1

kgf、消ゴム断面積は $18 \times 10 \text{ mm}$  均一に50回こすったところ、反射率は0.1%~0.2% 程度シフトしただけで、その品質上は全く問題がなかった。

【0252】尚、消ゴムテストは50回こすった前後の60度鏡面光沢度(JIS, K5100参照)を測定することになる。

【0253】(粒度分布をつける例) 次に粒度分布をつけた場合の例を説明する。この粒度分布をつける例も各超微粒子には図8のパターンが適用される。

【0254】図13は $\text{SiO}_2$  超微粒子の粒径分布で、平均粒径は450nmであり、かなり広い粒径分布を有しており、比表面積は $70 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$  である。この超微粒子を1wt%  $\text{Si (OR)}$ 、アルコール溶液+50%アセチルアセトン溶液に分散させ、スピコート法によりガラス基板上に塗布し、その後160℃で30分焼成した。

【0255】塗布液の組成は、 $\text{SiO}_2$  超微粒子1~2重量%、残部 $\text{Si (OC}_2\text{H}_5)$ 、及び50%アセチルアセトンであり、スピナ600rpm×30秒の条件でコートした後、160℃、30分で乾燥兼焼成を行った。

【0256】本例のように粒径分布を持つ超微粒子を用いることにより、適度の空孔を持った膜が得られた。前述の如きエッチング処理を施した後に測定したこの膜の反射特性は可視光領域(400~700nm)で0.06~0.3%である。またこの膜の上に $\text{Si (OR)}$ 、アルコール溶液+50%アセチルアセトン溶液を塗布、焼成することにより、透過率90%以上の膜が得られる。本実施例によれば簡便な方法により、良好な反射防止膜が得られる効果がある。

【0257】尚、反射防止膜形成前にガラス基板表面を洗浄し、50℃程度に予熱しておくことが好ましい。

【0258】

【発明の効果】本発明によれば、超微粒子による微小凹凸を簡単な塗布方法で形成できるため帯電、反射防止膜\*

を低コストで製造できる。尚、本発明は金属体、光吸収体、不透明体についても当然に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係る装置の配置図である。

【図2】本発明の超微粒子膜を反射防止膜に適用した場合の反射率特性図である。

【図3】本発明の超微粒子膜を帯電防止膜に適用した場合の帯電特性図である。

【図4】本発明の適用対象例である陰極管の一般的な断面図である。

【図5】本発明の一実施例に係る超微粒子膜の断面模式図である。

【図6】本発明の一実施例に係る超微粒子膜の膜厚特性図である。

【図7】本発明の他の実施例に係る装置の配置図である。

【図8】本発明の一実施例に係る超微粒子の断面模式図である。

【図9】本発明の一実施例の反射防止膜の断面図である。

【図10】反射防止膜の膜厚方向に対する屈折率の変化を示した特性図である。

【図11】本発明の一実施例の反射防止膜と未処理ガラス板との波長400~700nm間の反射率を示す特性図である。

【図12】本発明の一実施例の反射防止膜の断面図である。

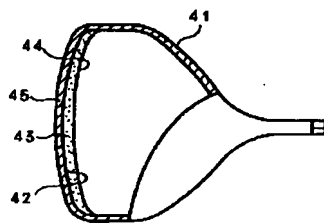
【図13】粒度分布をつけた例の粒度分布図である。

【符号の説明】

11…ブラウン管、12…塗布浴槽、13…塗布溶液、14…加圧調整用バルブ、15…オーバーフロー用バルブ、16…溶液タンク、17…溶液供給加圧バルブ、18…リーク用バルブ。

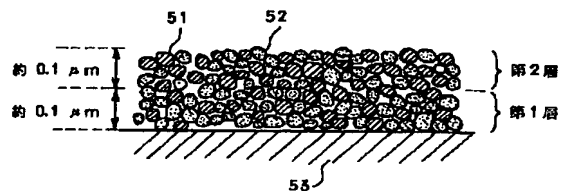
【図4】

本発明の適用対象例である陰極管の一般的な断面図(図4)



【図9】

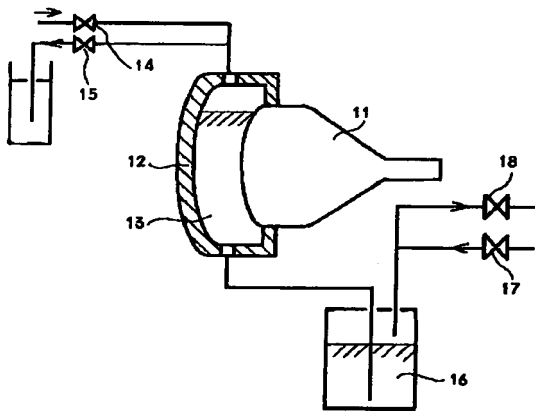
2層膜形成例(図9)





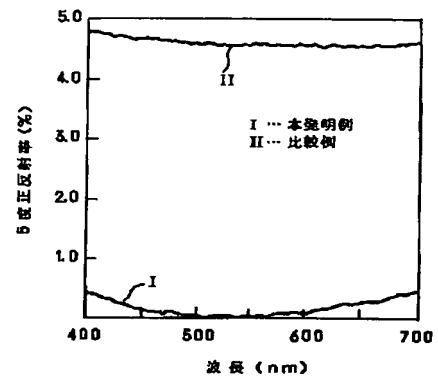
【図1】

本発明の一実施例に係る装置の配置図（図1）



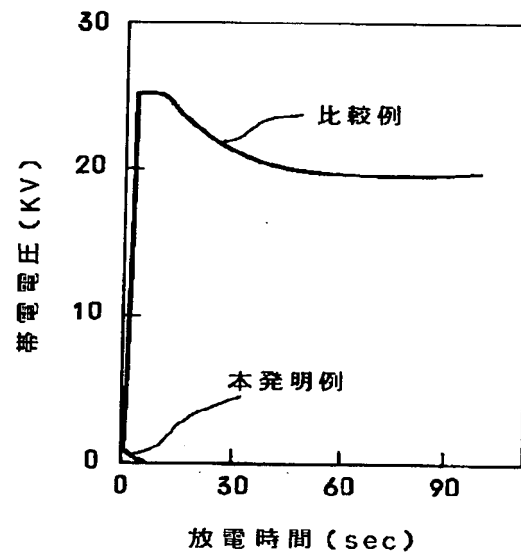
【図2】

本発明の超微粒子膜を反射防止膜に適用した場合の反射率特性図（図2）



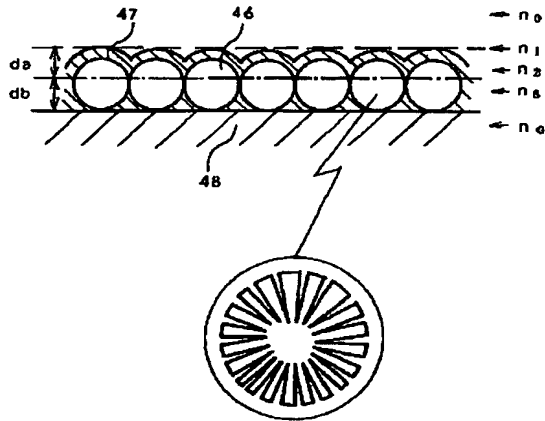
【図3】

本発明の超微粒子膜を帯電防止膜に適用した場合の帯電特性図（図3）



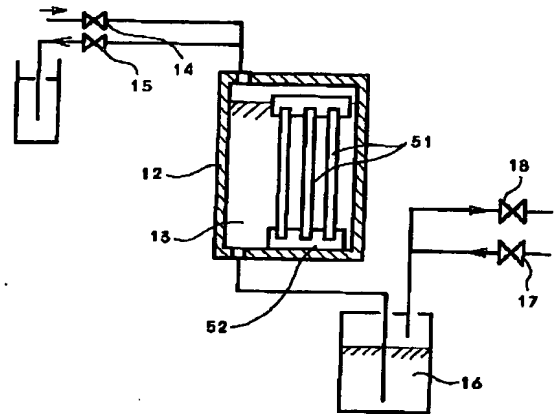
【図5】

本発明の一実施例に係る超微粒子膜の断面  
模式図（図5）



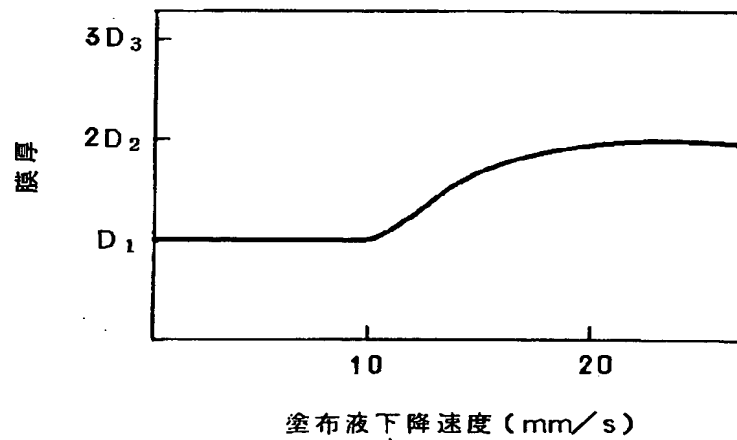
【図7】

本発明の他の実施例に係る装置の配置図（図7）



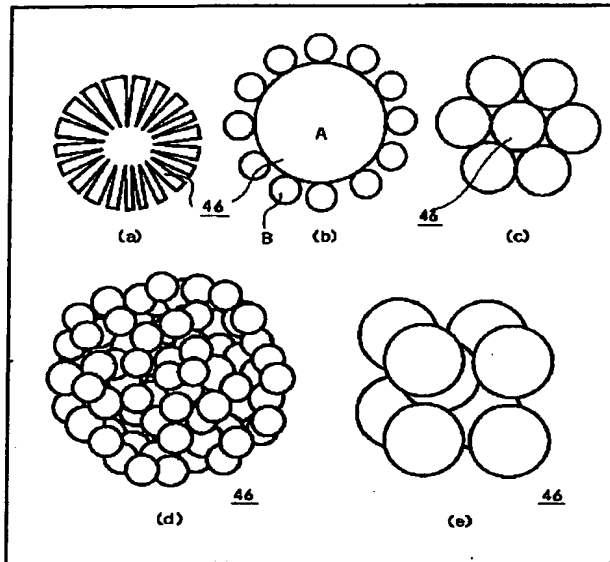
【図6】

本発明の一実施例に係る超微粒子膜の  
膜厚特性図（図6）



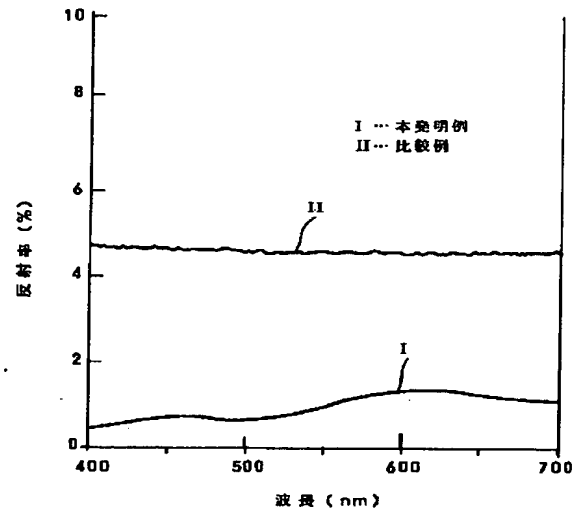
【図8】

超微粒子の態様（図8）



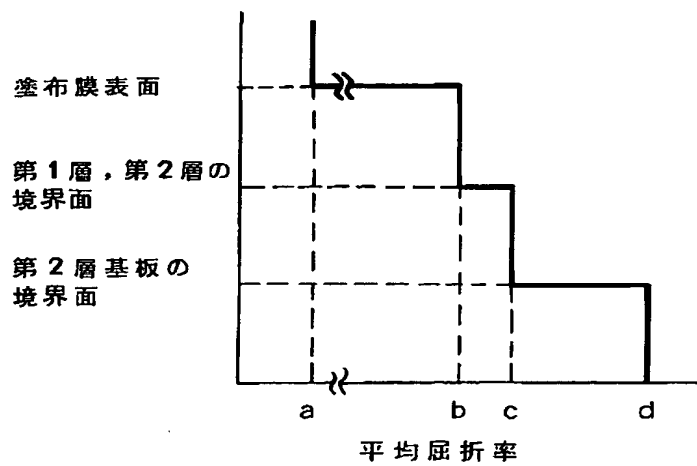
【図11】

本発明の一実施例の特性図（図11）



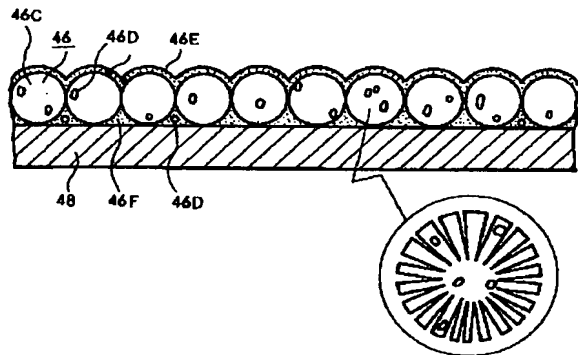
【図10】

平均屈折率変化（図10）



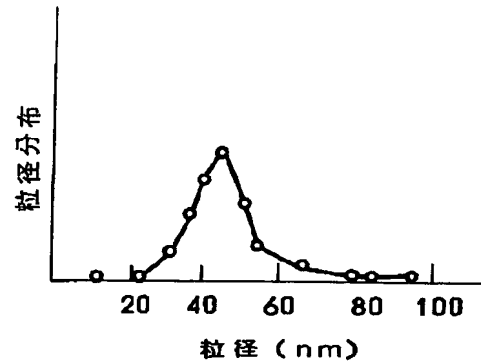
【図12】

本発明の他の実施例に係る超微粒子膜の断面模式図(図12)



【図13】

粒度分布例(図13)



フロントページの続き

(72)発明者 河村 孝男

千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立  
製作所茂原工場内

(72)発明者 河村 啓滋

千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立  
製作所茂原工場内

(72)発明者 小原 克美

千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立  
製作所茂原工場内